

REVISTA

Processos Químicos

Ano 13
n° 25
Jan/Jun
2019

www.rpqsennai.org.br

Interações de Halogênio em Derivados de Nitrobenzeno



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.13, n.25, ano13, jan/jun 2019.

Sandro Mabel

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

João Ricardo Santa Rosa

Diretor de Educação e Tecnologia

Weysler Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira

Supervisor de Educação e Tecnologia

Kenia Francisca Barboza de Carvalho

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Andre Luiz Simoes

Anselmo Eucana de Oliveira

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Marcia Cibele Martins Castoldi

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.13,
n.25 (jan/jun 2019). Goiânia: SENAI/DR/
GO. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2019.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Capa e Diagramação: Lucas Alves Cordeiro
Revisão Linguística: Fernanda Marques

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de
Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, nº 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistefafieg.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

9

Estudo da Primeira Camada de Solvatação do Íon Lítio no Solvente Dimetilcarbonato em Baterias Recarregáveis por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira

23

Uma Revisão Sistemática sobre Interações de Halogênio em Derivados de Nitrobenzeno Substituídos

Ricardo R. Ternavisk, Gerardo A. Hernández, Jean M. F. Custódio, Ademir J. Camargo e Hamilton B. Napolitano

ARTIGOS GERAIS

31

Elementos Finitos para o Dimensionamento de uma Viga Perfil “I” Utilizada em um Pórtico Móvel

Diego F. Vieira, Rogério C. Coelho, Márcio J. Dias, Almiro M. S. Neto & Wesley A. Fontes

45

Avaliação de Perfis Compostos Formados a Frio com o Método de Elementos Finitos

Vítor S. Menezes, Márcio J. Dias, Adriano R. Silva, Jaques J. L. Silva & Cláudia G. O. Santos

55

Utilização de Simulações pelo Método Monte Carlo para Avaliação dos Índices de Confiabilidade num Sistema Fictício de Geração de Energia

Márcio J. Dias, Murillo V. Santos, Hélio S. Queiroz, Jorge M. A. Costa, Rosemberg F. N. Rodrigues, Lorena F. de Souza, Sonimar R. M. Dias & Vítor S. Menezes

63

Avaliação Microbiológica dos Produtos de Higiene Pessoal das Indústrias de Cosméticos de Goiânia e Região Metropolitana

Lorena L. I. Teodoro, Ieda M. S. Torres & Nathalia P. Barbosa

- 71 *Avaliação da Atividade Bacteriostática de Carvão Ativado Impregnado com Prata Frente à Bactéria Pseudomonas aeruginosa.*
Lorena F. S. Oliveira, Leticia K. Sebastiany, Plínio L. F. Naves & José D. R. de Campos
- 79 *Estudo de Análise de Combustíveis Seguindo o Padrão Exigido pela Agência Nacional do Petróleo*
Jonathan G. Gomes, Marcos V. A. Oliveira, Márcio J. Dias, Rosemberg F. N. Rodrigues, Lorena F. S. Oliveira, Vítor S. Menezes & Eduardo C. M. Faria
- 87 *Remoção de Níquel(II) e Cádmiio(II) em N-Lauroil Quitosana em Soluções Aquosas: Cinética e Isotermas*
Aline F. Barcelos, Danillo A. Silva, Camilla L. Vieira & Roberta Signini
- 95 *Controle da Adiabaticidade Quântica da Simulação por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da Molécula do Dimetilcarbonato*
Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira
- 105 *Legislação e Normatização para o Glifosato no Brasil*
Denise E. Teixeira, Renata Layse G. de Paula & Hamilton B. Napolitano

RESUMO ESTENDIDO

- 117 *Avaliação da Estabilidade, Segurança, Eficácia e Aceitação do Produto “Creme Protetor para a Pele Luva Química Grupo 3 Regeneração”*
Nathalia P. Barbosa, Giselle V. G. Lopes, Patrícia A. Moreira, Adriana A. Carvalho & Christiane S. Almeida

OPINIÃO

- 133 *Reflexões Sobre Ciência*
Ivo A. Marques

A Revista Processos Químicos (RPQ) tem cumprido, há mais de uma década, a missão de ser um instrumento qualificado e reconhecido de fomento ao Desenvolvimento Tecnológico. Alinhada à visão do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), a RPQ tem atuado na transferência de tecnologias industriais, contribuindo para elevar a competitividade da indústria brasileira. A RPQ tem atuado com foco e preocupação no setor produtivo, de forma que o conteúdo dos artigos seja um indutor da inovação e da transferência de tecnologias para a indústria, através de um conteúdo alinhado ao estado da arte e à excelência acadêmica.

Com os avanços da Indústria 4.0 e a forte presença da inteligência e da tecnologia nos ambientes produtivos, surge a imperativa necessidade de ações que induzam um *modus operandi* no parque industrial brasileiro que incluam conceitos como (1) Internet das Coisas, (2) Estado da Arte, (3) Manufatura Inteligente e (4) Novos Produtos Proprietários. Entre os artigos deste vigésimo quinto volume da RPQ, destacam-se (1) Uma Revisão Sistemática sobre Interações de Halogênio em Derivados de *Nitrobenzeno Substituídos* – analisando as interações de halogênio observadas em compostos derivados de 2,6-dibromonitrobenzeno realizadas nas bases de dados: Google Academic, Springer, PubMed e Science Direct; e (2) *Estudo de Análise de Combustíveis Seguindo o Padrão Exigido pela Agência Nacional do Petróleo* – abordando a composição do etanol hidratado, gasolina C e óleo diesel S utilizando como parâmetro normas técnicas e resolução de nº 9 da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Todos os artigos alinhados à temática de Desenvolvimento Tecnológico.

Hamilton B. Napolitano
Editor da Revista Processos Químicos

Estudo da Primeira Camada de Solvatação do Íon Lítio no Solvente Dimetilcarbonato em Baterias Recarregáveis por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira

Neste trabalho, foi estudada a estrutura conformacional da primeira camada de solvatação do íon-lítio em dimetilcarbonato, um dos solventes presentes nestas baterias, através de uma simulação em Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, cujo sistema molecular foi construído através do software HyperChem 7.5, previamente otimizado com o auxílio de pacote de programas Gaussian 2003, utilizando o conjunto de base 6-31G* e o funcional de correlação e troca B3LYP. A dinâmica molecular de Car-Parrinello foi realizada com o auxílio do pacote de programas Quantum-ESPRESSO, em que foi atribuído um parâmetro de massa fictícia igual a 300 u.a., com uma massa de corte de 2,5 Ry. Foi utilizado o conjunto de base de ondas planas com uma energia cinética de corte de 40 Ry para as ondas planas e o funcional de correlação e troca utilizado, foi BLYP. Foram, também, utilizados pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt e a minimização da energia do sistema foi realizada através dos algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjugate Gradient, e a integração das equações de movimento, pelo algoritmo Verlet.

Palavras-chave: *baterias recarregáveis; dimetilcarbonato; dinâmica molecular de Car-Parrinello.*

In this work, the conformational structure of the first layer of solubilization of lithium-ion in dimethylcarbonate, one of the solvents present in these batteries, was studied through a simulation in Car-Parrinello Molecular Dynamics, whose molecular system was built using HyperChem 7.5 software, previously optimized with the aid of the Gaussian 2003 program package, using the 6-31G* base set and the B3LYP correlation and exchange functional. Car-Parrinello molecular dynamics was performed with the aid of the Quantum-ESPRESSO program package, which gave a dummy mass parameter of 300 u.a., with a cut mass of 2.5 Ry. It was used the base set of flat waves with a kinetic energy of 40 Ry for the flat waves and the functional of correlation and exchange used, was BLYP. Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials were also used and the system energy was minimized through the Steepest Descent, Damp and Conjugate Gradient algorithms and the integration of the motion equations by the Verlet algorithm.

Keywords: rechargeable batteries; dimethyl carbonate; Car-Parrinello molecular dynamic.

Introdução

AS BATERIAS RECARREGÁVEIS DE ÍON-LÍCIO

Uma bateria recarregável de íon-lítio é um dispositivo composto basicamente por dois eletrodos (um cátodo e um ânodo), uma solução eletrolítica e separadores apropriados. Atua como uma célula eletroquímica em seu processo de carga, em que o metal de transição no material catódico é oxidado sob a ação de um campo externo, fazendo com que o íon lítio seja desinserido de sua superfície. O íon lítio é, então, conduzido ao ânodo através da solução eletrolítica,^{1,2,3} sendo reduzidos à presença dos elétrons que chegam pelo circuito externo no eletrodo. Quando a bateria passa pelo processo de descarga, atua como uma célula galvânica, em que o íon lítio é retirado do ânodo e reinserido no cátodo. Durante os processos de carga e descarga de uma bateria de íon-lítio, o íon é reversivelmente intercalado no ânodo e no cátodo, de maneira que a solução eletrolítica é responsável apenas pelo transporte de cargas, devido ao movimento dos íons.^{1,2,3}

A reação ânodo/eletrolito é iniciada primeiramente, mas a rápida cinética da reação cátodo/eletrolito domina o resultado da geração de calor total sob as condições de uso.⁴ A reação ocorrida na bateria produz uma diferença de potencial que realiza trabalho quando o circuito é fechado exteriormente. As reações ocorridas nos processos de carga e descarga se dão apenas nos eletrodos (no cátodo e no ânodo), de maneira que a solução eletrolítica não participa diretamente destas reações. A força motriz gerada na difusão do íon lítio a partir das interfaces ânodo-eletrolito e cátodo-eletrolito, respectivamente, quando são oxidados e reduzidos, e em direção ao interior dos eletrodos, é o gradiente de potencial químico do lítio neutro dentro destes eletrodos.⁵

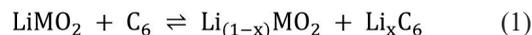
MATERIAIS CATÓDICOS

Atualmente, vários materiais são estudados para compôr os cátodos em baterias de íon-lítio. Dentre eles, destacam-se os materiais inorgânicos (os óxidos de metais de transição, LiMO_2 , m que M é um metal), os materiais orgânicos (os polímeros condutores eletrônicos,

PCE, e eletrodos sólidos de polimerização redox, ESPR) e os compósitos, materiais híbridos entre orgânicos e inorgânicos.⁶

Materiais Inorgânicos

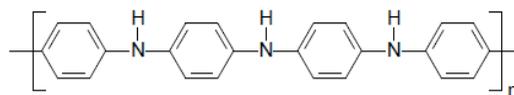
Dentre os materiais inorgânicos, os óxidos de metais de transição⁷ são um dos mais utilizados como materiais catódicos, devido à sua alta energia específica, baixa taxa de autodescarga e boa ciclabilidade. Os óxidos litiados se comportam como um eletrodo fornecedor de íon lítio e podem ser acoplados a um eletrodo de carbono para formar uma bateria do tipo C/LiMO_2 em sua forma descarregada.¹ O carregamento desta bateria envolve a remoção de íons lítio do eletrodo de LiMO_2 e sua inserção no eletrodo de carbono, por um processo conhecido como “Rocking Chair”,⁷ m que as reações da célula transportam o íon lítio de um eletrodo para outro de forma reversível



Vários pesquisadores vêm realizando estudos dos chamados materiais classe 5V, materiais de fases mistas de composição, que aumentam significativamente a voltagem de trabalho da célula. Materiais desta classe são o $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.^[8] Além disso, a síntese destes materiais é mais fácil em relação, por exemplo, ao LiNiO_2 ; contudo, estes materiais não são melhores em termos de capacidade específica e em ciclo de vida. Dentre os óxidos, os materiais constituídos por pentóxido de vanádio V_2O_5 ⁷ estão entre os mais pesquisados, por serem materiais de alta capacidade específica e densidade de energia, além de apresentarem alta estabilidade química, baixo custo, fácil preparo e baixa toxicidade.

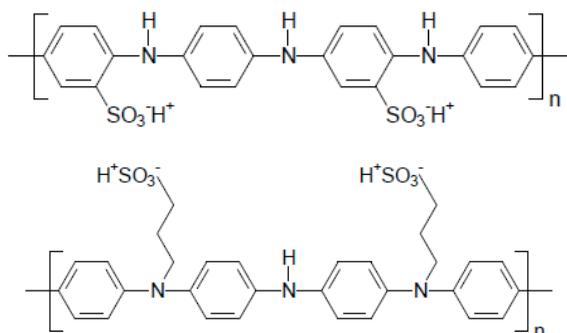
Materiais Orgânicos

Outro tipo de material amplamente pesquisado são os polímeros condutores eletrônicos (PCE), cuja característica é a facilidade com que são oxidados ou reduzidos e, dentre estes, a polianilina (PANI)



Esquema 1. Fórmula estrutural de polianilina

vem se destacando, devido à sua estabilidade química, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo, dentre outras propriedades.⁹ Derivados dopados da polianilina, como a polianilina sulfonada (SPAN) e a polianilina-co-N-ácidoopropanossulfônico (PAPSAH) são materiais que vêm sendo bastante estudados na atualidade.



Esquema 2. Fórmula estrutural da polianilina sulfonada (acima) e da polianilina-co-N-ácidoopropanossulfônico (abaixo).

Compósitos

Além destes, encontram-se disponíveis os materiais que são considerados híbridos, ou seja, materiais que são constituídos por macromoléculas orgânicas e matrizes inorgânicas.^{6,10} Estes materiais são compósitos que utilizam PCEs e materiais inorgânicos, tais como V_2O_5 , MnO_2 , MoS_2 , TiS_2 e CoO_2 . Estes materiais têm a vantagem de impedir a variação volumétrica do eletrodo durante o processo redox quando os materiais orgânicos são inseridos na região interlamelar, ocasionando um aumento na condutividade.

MATERIAIS ANÓDICOS

Por muito tempo, as baterias recarregáveis de íon-lítio utilizavam lítio metálico como eletrodo negativo, devido ao seu baixo peso, à alta voltagem e à alta densidade de energia. Contudo, quando o íon lítio era depositado eletroquimicamente na superfície deste eletrodo, no processo de recarga do dispositivo, a estrutura deste eletrodo se tornava porosa, levando à diminuição de sua vida útil, além da formação de filmes protetores do lítio fundamental do eletrodo.³³ As propriedades físicas e químicas do filme formado,

via reação da solução com o ânodo de lítio metálico, afetava o comportamento de carga/descarga deste ânodo.¹¹

Para resolver este problema, foi desenvolvido o chamado “Locking-Chair”, cujo fenômeno de intercalação era utilizado como uma reação anódica, em que o composto de intercalação, inicialmente utilizado, era formado por grafite com íons lítio inseridos em sua estrutura, Li_xC_6 (Fig.1).¹²

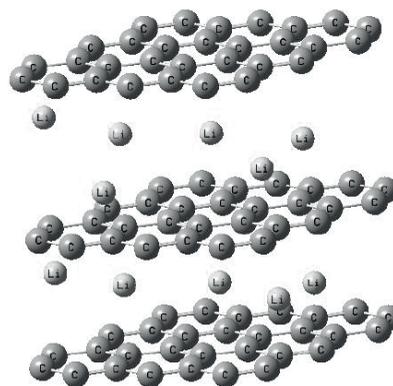


Figura 1. Estrutura tridimensional do Li_xC_6

São requeridas três propriedades para os materiais baseados no carbono: alta capacidade, excelente reversibilidade e alta densidade de corrente de litiação.¹³ No entanto, dentre todos os tipos de carbono estudados, somente poucos foram considerados como materiais anódicos promissores para baterias de íon-lítio, por apresentarem um certo grau de grafitização.

Materiais conhecidos como espinélio anódicos foram, também, experimentados,¹⁴ em que se empregavam espinélio de baixa voltagem acoplados a espinélio de alta voltagem para se obterem células de voltagem intermediária. O acoplamento $Li_{2+x}Mn_4O_9/Li_{1-x}Mn_2O_4$ e $Li_{4+x}Mn_5O_{12}/Li_{1-x}Mn_2O_4$ operaria a 1,2 volts e $Li_{4+x}Ti_5O_{12}/Li_{1-x}Mn_2O_4$ operaria cerca de duas vezes a voltagem de uma cela de níquel-cádmio. O ânodo de $Li_4Ti_5O_{12}$ é um material barato e de baixa toxicidade.¹⁴

Ligas metálicas foram também propostas¹⁵ e a liga nanoestruturada de Sn–Co–C contribui em cerca de

30% de aumento na capacidade da cela, representando uma nova geração de baterias recarregáveis de íon-lítio. Ligas de lítio e silício podem armazenar até 4200 mAh.g⁻¹, correspondentes à formação de Li_{4,14}Si comparado ao grafite, correspondente à formação de LiC₆.¹⁶

SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Em baterias de íon-lítio, os eletrólitos são constituídos pela dissociação de sais de lítio, (LiClO₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, etc) em um solvente orgânico aprótico, ou mais precisamente em uma mistura destes solventes,¹⁷ com a finalidade de se obter um conjunto desejável de propriedades que sejam adequadas para a alta performance das baterias. Estes solventes orgânicos representam grande interesse industrial devido ao seu uso como eletrólitos e se encontram entre os mais eficientes em termos de ciclabilidade em baterias recarregáveis de íon-lítio.¹⁷

Os solventes apróticos dipolares são caracterizados por apresentarem altos valores das constantes dielétricas e alta estabilidade química, permitirem alta solubilidade de uma grande quantidade de íons e moléculas neutras, e por sua baixa acidez em comparação aos solventes próticos. As estruturas de alguns solventes apróticos utilizados em baterias de íon-lítio são mostradas na Fig.2.

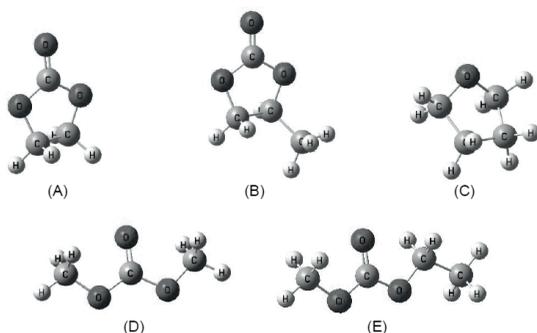


Figura 2. Estruturas de alguns dos solventes empregados em dispositivos secundários de íon-lítio: (A) etilenocarbonato (EC), (B) propilenocarbonato (PC), (C) tetraidrofurano (THF), (D) dimetilcarbonato (DMC) e (E) etilmetilcarbonato (EMC).

Uma vez que as baterias recarregáveis de íon-lítio operam usualmente entre as temperaturas de -20°C e 60°C, solventes com baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor são de grande interesse prático. Embora os ésteres cíclicos de ácido carboxílico (carbonatos), como o propilenocarbonato (PC) e o etilenocarbonato (EC), tenham altas constantes dielétricas, suas viscosidades são altas devido às interações entre as suas moléculas, resultando em um desvio da carga elétrica das moléculas.¹⁸ Solventes com baixa viscosidade são mais desejáveis, uma vez que facilitam o movimento do íon lítio no meio. Carbonatos acíclicos, como dimetilcarbonato (DMC) e dietilcarbonato (DEC), embora apresentem valores bastante baixos para suas viscosidades e constantes dielétricas, não impõem restrições ao movimento do íon lítio entre suas moléculas (a condutividade iônica do Li⁺ é proporcional à sua mobilidade e ao número de íons móveis). Além do mais, se a constante dielétrica se tornar grande, a força coulombiana entre os sítios positivo e negativo em uma molécula se torna alta, concedendo um grau de dissociação iônica às moléculas vizinhas.¹⁹

A mistura de solventes é, no mínimo, composta por um solvente de baixa volatilidade e de alta constante dielétrica e por um solvente de baixa viscosidade e de alta volatilidade.²⁰ O etilenocarbonato tem sido proposto como um solvente melhor que o propilenocarbonato, devido à sua alta constante dielétrica e à baixa viscosidade. Estas propriedades realçam a condutividade iônica porque favorecem a razão entre a dissociação salina e a alta difusão iônica. Contudo, o etilenocarbonato se encontra no estado sólido à temperatura ambiente, cujo ponto de fusão corresponde a 36,2 °C. Estes dois carbonatos cíclicos estão entre os dois mais importantes solventes ou co-solventes utilizados como eletrólitos no desenvolvimento de baterias recarregáveis de íon-lítio. Contudo, outros solventes podem ser utilizados na elaboração das soluções eletrolíticas, como as misturas de propilenocarbonato e carbonatos lineares,²¹ como dimetilcarbonato e etilmetilcarbonato (EMC), são também requeridos para aplicações práticas.

Os solventes cíclicos apresentam um grande alcance de eletroatividade. Todavia, apresentam alta viscosidade, tornando ruim a eficiência cíclica do lítio (quando utilizado lítio metálico

como ânodo) na ausência de aditivos. A adição de éteres de baixo ponto de ebulição²², como tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME), dietoxietano (DEE) ou carbonatos lineares²⁰, como dimetilcarbonato (DMC) ou dietilcarbonato (DEC), apresentando alto poder de solvatação na direção do íon lítio e baixa viscosidade, aumentam significativamente a condutividade do eletrólito. Como consequência, a sobretensão, devido à resistência eletrolítica, é minimizada e o comportamento cíclico da combinação dos solventes é realçado.^{20,21,22} Soluções mistas de propilenocarbonato com etilenocarbonato e/ou dimetilcarbonato foram utilizadas como solventes de baterias recarregáveis de íon-lítio. Tanto o propilenocarbonato quanto o etilenocarbonato são solventes que apresentam alta constante dielétrica, promovendo uma dissociação do sal de lítio presente na solução eletrolítica de forma significativa. O dimetilcarbonato é um solvente que apresenta uma baixa viscosidade e, graças a esta propriedade, promove um aumento significativamente grande na condutividade da solução eletrolítica.^{17,21}

O estudo da solvatação do íon lítio nos carbonatos PC, EC e DMC e misturas de carbonatos cíclicos e lineares foi realizado, em que se verificou que o volume molar do íon lítio, infinitamente diluído, não depende da natureza destes solventes ou de suas misturas e, tal comportamento, é atribuído ao fato de que o Li^+ é fortemente coordenado pelos solventes, na forma base de Lewis.¹⁹ Quando o lítio é intercalado ao carbono, a questão da dessolvatação é crucial quando a coinserção do solvente é possível. A redução subsequente do solvente na camada de grafite leva, geralmente, à destruição do material carbonáceo (utilizando, por exemplo, propilenocarbonato como solvente).²³ A não intercalação de solvente ocorre quando etilenocarbonato é usado como solvente e boa reversibilidade do ânodo de carbono é obtida.²⁴ Contudo, o mecanismo de intercalação do lítio no carbono ainda é um processo não muito bem definido com clareza.

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARINELLO

Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello²⁷ desenvolveram um método de dinâmica molecular^{25,26} que combinava a dinâmica molecular clássica ao cálculo da

estrutura eletrônica das moléculas de um sistema, descrevendo o movimento das partículas pela Lagrangiana em que o primeiro e o segundo termos são, respectivamente, as energias cinéticas eletrônica e iônica, o terceiro termo denota o funcional energia de Kohn-Sham e o último termo apresenta uma propriedade que faz com que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície graças à restrição de ortogonalidade orbital $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, de modo que estas restrições na função de onda leva a “restrições de força” nas equações de movimento²⁸.

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n M_i \dot{R}_i^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \quad (2)$$

O método é hoje conhecido como Dinâmica Molecular de Car-Parrinello²⁷ e possibilita o cálculo das propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica, bem como a realização de simulações em dinâmica molecular ab initio de forma a utilizar a mecânica clássica^{25,26} para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer²⁸ para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

As equações de movimento do sistema dinâmico são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange, resultando e em que estas equações de movimento conservam energia.

$$M_i \ddot{R}_i(t) = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial R_i} = F_i \quad (3)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (4)$$

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n M_i \dot{R}_i^2 + E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (5)$$

Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos através da aproximação da densidade local²⁹ do funcional densidade (LDA)³⁰,

em que o funcional energia de Kohn-Sham é, na aproximação de Car-Parrinello, uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de ondas planas, em que cada um destes coeficientes é interpretado como a coordenada de uma partícula clássica.

A otimização da geometria molecular de um sistema é realizada através dos algoritmos Steepest Descent, Damp ou Conjugate Gradient^{28,31} e as equações de movimento são integradas através do algoritmo *Verlet*^{27,31,32}, originalmente empregado por Car e Parrinello. Em 1994, o algoritmo Velocity Verlet/RATTLE³³ foi implementado no método de Car-Parrinello.

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais^{27,34}, apropriados para a realização dos cálculos atômicos de todos os elétrons de primeiros princípios. Uma propriedade importante dos pseudopotenciais é a sua transferabilidade²⁸, ou seja, os pseudopotenciais construídos para algum ambiente específico pode ser usado para as mesmas espécies atômicas, mas em um ambiente quimicamente diferente. A obtenção de um pseudopotencial se dá por meio da inversão da equação radial de Schrödinger para as pseudofunções de onda. Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada³⁴ foram utilizados em sua forma completamente separável e, em seguida, foram implementados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt na estrutura do método³⁵.

Metodologia

Para o estudo da primeira camada de solvatação do íon lítio no dimetilcarbonato, foi construído um sistema contendo quatro moléculas do solvente e um íon lítio através do programa HyperChem Release 7.5 e previamente otimizado com o auxílio do pacote de programas gaussian 2003, utilizando o conjunto de base 6-31G* e o funcional correlação e troca B3LYP. As energias de ligação foram determinadas para os complexos $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$, $[\text{Li}(\text{DMC})_2]^+$, $[\text{Li}(\text{DMC})_3]^+$, $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ e $[\text{Li}(\text{DMC})_5]^+$,

em que suas energias foram corrigidas pelos métodos BSSE e EPVE.

O sistema previamente otimizado foi acomodado em uma caixa cúbica de dimensões 30 angstroms, com o auxílio do pacote de programas Quatum-ESPRESSO. O parâmetro utilizado para a massa fictícia foi de 300 u.a. com uma massa de corte de 2,5 Ry. Foi utilizado um conjunto de bases de ondas planas com uma energia cinética de corte para as ondas planas igual a 40 Ry, o funcional de correlação e troca de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) e para a descrição das interações núcleo-elétron foram utilizados pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, do tipo blyp-van ak.

A minimização da energia do sistema foi realizada com os algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjugate Gradient enquanto que a integração das equações de movimento foi realizada com o algoritmo *Verlet*. As propriedades estruturais dos sistemas moleculares foram avaliadas através dos programas Visual Molecular Dynamics (VMD) e SciLab 5.0.2 e os gráficos, foram construídos com o auxílio do programa Origin 6.0 Professional.

Resultados e Discussão

O movimento do íon lítio na solução eletrolítica, durante o processo de carga e descarga de uma bateria recarregável de íon-lítio, depende da identidade do solvente utilizado nestes dispositivos, além da primeira camada de solvatação formada, sendo a estrutura de solvatação dos íons em solução iônica um fator importante na descrição do caráter eletroquímico das soluções eletrolíticas. Observações experimentais mostram que o número de coordenação do íon lítio em dimetilcarbonato é quatro, cuja estrutura da camada de solvatação é tetraédrica, conforme Fig.3(A). A adição de uma quinta molécula do dimetilcarbonato não modifica a estrutura tetraédrica da primeira camada de solvatação (Fig.3(B)).

A energia de ligação, bem como o tipo de interação que ocorre entre as moléculas do DMC e do íon lítio influenciam na solvatação deste íon. Os termos repulsivos de Van der Waals e o compartilhamento eletrônico do oxigênio do grupo carbonila do solvente com o íon lítio correspondem às interações presentes nesta camada de solvatação. O

compartilhamento entre os elétrons na interação C=O ... Li⁺ depende do tipo de ligação que ocorre entre o átomo de oxigênio do solvente, do caráter doador do grupo substituinte ligado ao oxigênio do DMC e do número de ligantes que coordena o íon lítio, de modo que a energia de ligação, ΔE_{lig} , desta interação é calculada por meio da expressão

$$\Delta E_{lig} = \frac{E_{Li(DMC)_n^+} - E_{Li^+} - nE_{DMC}}{n} \quad (6)$$

O número de moléculas do DMC, capazes de solvatar o íon lítio, depende diretamente da energia de ligação ocorrida entre as espécies. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para as energias de ligação, indicando que quatro moléculas do DMC formam a primeira camada de solvatação do íon neste solvente. A adição de uma quinta molécula do dimetilcarbonato nesta estrutura resulta em uma energia de ligação muito elevada, sendo

desfavorável a formação de uma camada com cinco moléculas do solvente.

O erro ocorrido nas energias de ligação as estruturas da camada de solvatação estão relacionadas à sobreposição das funções de base para sistemas grandes. Esse erro é conhecido como BSSE (basis set superposition error) e as energias de ligação para os complexos [Li(DMC)]⁺, [Li(DMC)₂]⁺, [Li(DMC)₃]⁺, [Li(DMC)₄]⁺ e [Li(DMC)₅]⁺ foram corrigidas através do método BSSE. Outro método aplicado, paralelamente, na correção das energias de ligação dos complexos é o ZPVE.

Tabela 1. Energias de ligação das interações do DMC com o íon lítio.

Reação	Energias de Ligação (kcal.mol ⁻¹)			
	Ab Initio	Ab Initio c/ ZPVE	BSSE	BSSE c/ ZPVE
Li ⁺ + 1 DMC → [Li(DMC)] ⁺	-6,9926	-6,0325	-49,8650	-48,9049
Li ⁺ + 2 DMC → [Li(DMC) ₂] ⁺	-37,5871	-38,3632	-92,4638	-93,2398
Li ⁺ + 3 DMC → [Li(DMC) ₃] ⁺	-1,8780	-2,2167	-38,6352	-38,9739
Li ⁺ + 4 DMC → [Li(DMC) ₄] ⁺	-0,2205	-0,4507	-8,6514	-8,8817
Li ⁺ + 5 DMC → [Li(DMC) ₅] ⁺	+1,0217	+1,0639	+1,0304	+1,0726

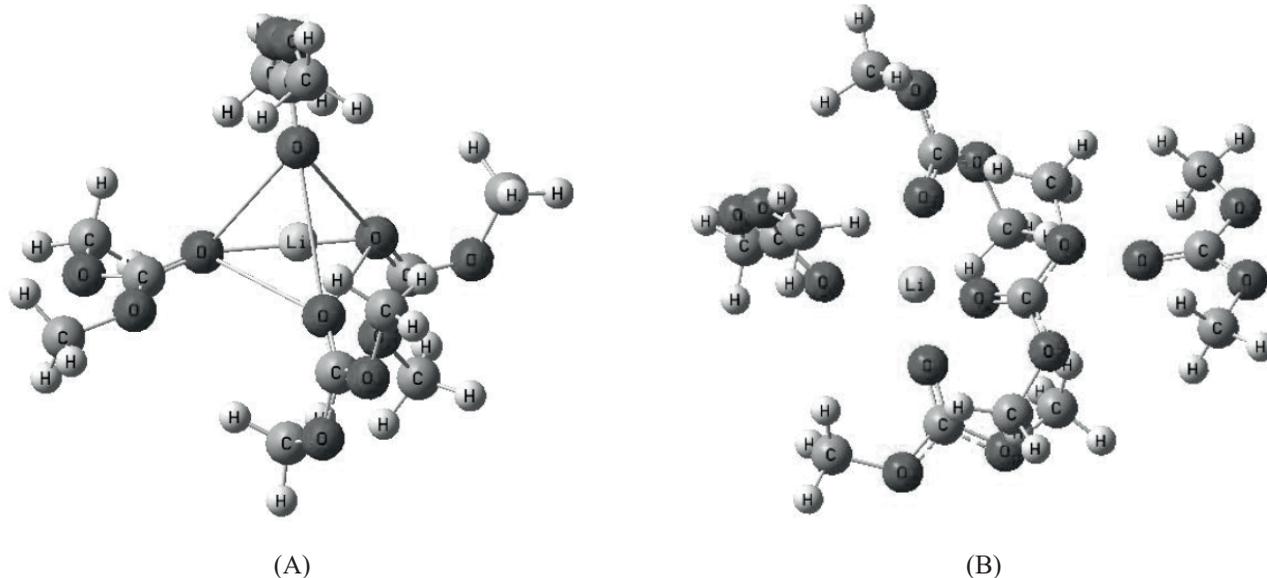


Figura 3. (A) Primeira camada de solvatação do íon lítio em DMC e (B) primeira camada de solvatação com o acréscimo de uma molécula do DMC.

A energia de ligação tende a aumentar à medida que o número de ligantes do DMC aumenta na camada de solvatação do íon lítio até que esta camada se torna saturada quando quatro moléculas do solvente são adsorvidas pelo íon. A energia de ligação elevada no complexo $[\text{Li}(\text{DMC})_5]^+$ mostra que a quinta molécula não interage de forma direta com o íon lítio e esta situa-se apenas nas proximidades da camada de solvatação. A energia de ligação mais baixa se encontra no complexo $[\text{Li}(\text{DMC})_2]^+$ e isso se deve ao fato de as moléculas do DMC se encontrarem geometricamente a uma distância máxima, de maneira que o impedimento estérico é mínimo, cujo ângulo é, aproximadamente, 180° .

As energias de ligação observadas na interação Li^+ -DMC são inferiores, por exemplo, às energias de ligação na interação Li^+ -EC³⁶, o que demonstra que o transporte do íon lítio através da solução eletrolítica de dimetilcarbonato é eficiente, já que o caroço formado na primeira camada de solvatação não é uma estrutura rígida a ponto de prender

o íon em seu interior e dificultar sua liberação para os eletrodos do dispositivo durante o processo carga/descarga.

A simulação do complexo $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$ via dinâmica molecular de Car-Parrinello concorda tanto com os resultados obtidos pelos cálculos ab initio deste trabalho, quanto com os resultados obtidos experimentalmente.³⁷ São observadas três estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato: a estrutura cis-cis-DMC, a cis-trans-DMC e trans-trans-DMC. O conformero cis-cis corresponde à estrutura mais estável dentre as três estruturas apresentadas e em soluções do dimetilcarbonato estes conformeros coexistem em equilíbrio, sendo a conformação cis-cis a mais observada. Na camada de solvatação do íon lítio com as moléculas do DMC, as interações mais favorecidas ocorrem com o conformero mais polar, que é o cis-trans-dimetilcarbonato, uma vez que seu dipolo elétrico é mais elevado devido à sua estrutura, proporcionando uma interação mais eficiente com o íon.

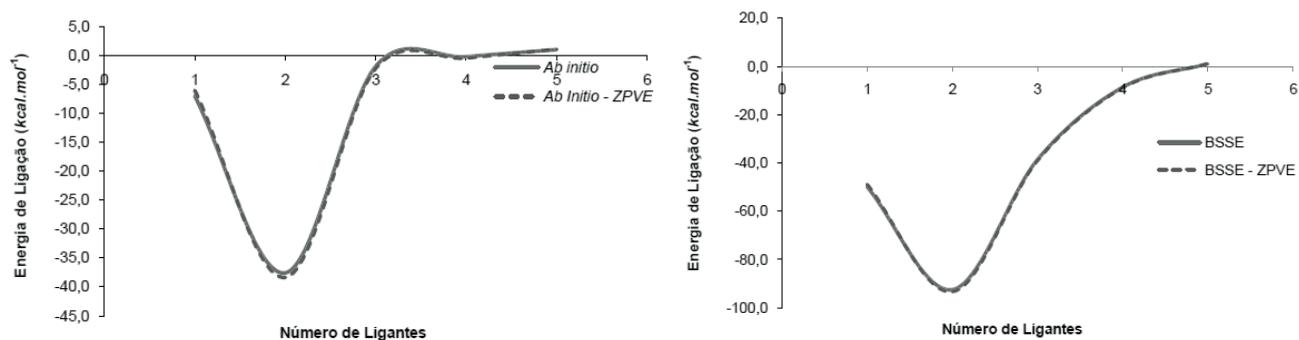


Figura 4. Gráficos das energias de ligação do íon lítio com o solvente dimetilcarbonato em nível ab initio com as correções BSSE e ZPVE.

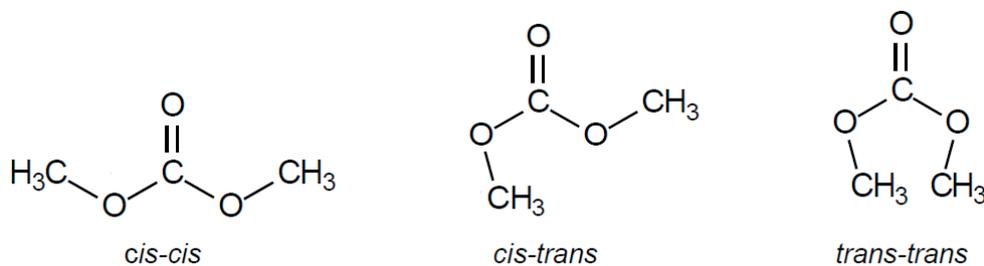


Figura 5. As estruturas conformacionais para a molécula do dimetilcarbonato.

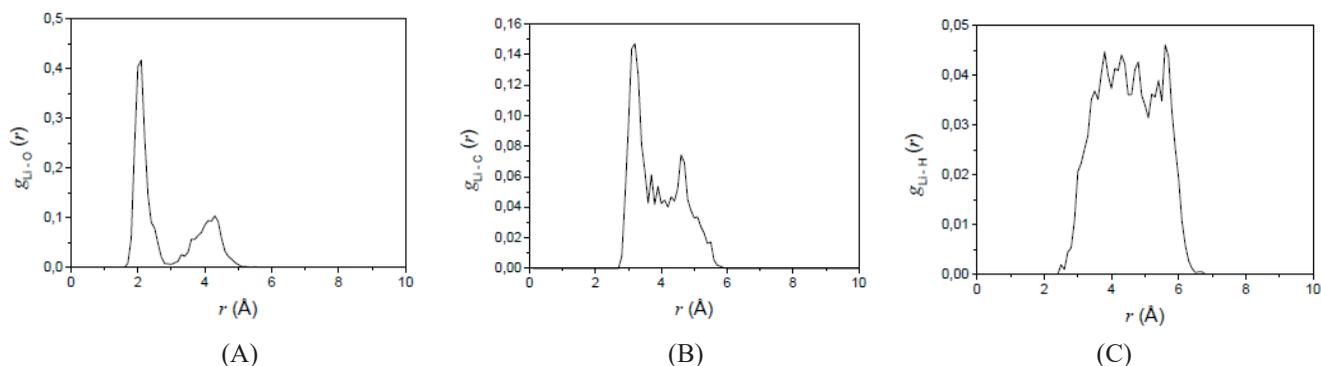


Figura 6. Funções de distribuição radial de pares para a interação do íon lítio em dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

Tabela 2. Propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação do íon lítio nos níveis de teoria DFT/B3LYP/6-31G* e dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Conformações da Estrutura [Li(DMC) ₄] ⁺						
<i>cis-cis</i> -dimetilcarbonato			<i>cis-trans</i> -Dimetilcarbonato			
Propriedades Estruturais	Teoria		Propriedades Estruturais	Teoria		
	Car-Parrinello	DFT/B3LYP/6-31G*		Car-Parrinello	DFT/B3LYP/6-31G*	
Comprimentos de Ligação (Å)	Li ... O ₂	2,1693	1,9418	Li ... O _{2'}	2,0071	1,9987
	O ₂ = C ₁	1,2369	1,2338	O _{2'} = C _{1'}	1,2354	1,2376
	C ₁ - O ₃	1,3547	1,3427	C _{1'} - O _{3'}	1,3515	1,3451
	C ₁ - O ₅	1,3524	1,3434	C _{1'} - O _{5'}	1,3556	1,3459
	O ₃ - C ₄	1,4836	1,4587	O _{3'} - C _{4'}	1,4890	1,4709
	O ₅ - C ₆	1,4820	1,4591	O _{5'} - C _{6'}	1,4858	1,4650
	Li ... O ₈	2,0855	1,9689	Li ... O _{8'}	2,0801	1,9876
	O ₈ = C ₇	1,2367	1,2390	O _{8'} = C _{7'}	1,2339	1,2361
	C ₇ - O ₉	1,3512	1,3428	C _{7'} - O _{9'}	1,3536	1,3465
	C ₇ - O ₁₁	1,3502	1,3443	C _{7'} - O _{11'}	1,3573	1,3457
	O ₉ - C ₁₀	1,4776	1,4585	O _{9'} - C _{10'}	1,4924	1,4706
	O ₁₁ - C ₁₂	1,4771	1,4581	O _{11'} - C _{12'}	1,4900	1,4656
Ângulos de Ligação (°)	Li ... O ₂ = C ₁	153,5663	166,9581	Li ... O _{2'} = C _{1'}	141,9526	135,9718
	O ₂ = C ₁ - O ₃	125,9001	125,5256	O _{2'} = C _{1'} - O _{3'}	121,0006	121,2915
	O ₂ = C ₁ - O ₅	125,9398	126,1721	O _{2'} = C _{1'} - O _{5'}	125,2105	125,1572
	C ₁ - O ₃ - C ₄	117,3822	115,9713	C _{1'} - O _{3'} - C _{4'}	120,9410	119,4619
	C ₁ - O ₅ - C ₆	117,6500	116,0663	C _{1'} - O _{5'} - C _{6'}	117,9860	116,4504
	Li ... O ₈ = C ₇	155,6965	155,0743	Li ... O _{8'} = C _{7'}	148,1233	141,5544
	O ₈ = C ₇ - O ₉	125,8436	125,3756	O _{8'} = C _{7'} - O _{9'}	120,6013	121,3544
	O ₈ = C ₇ - O ₁₁	125,5569	126,4220	O _{8'} = C _{7'} - O _{11'}	124,9422	125,1753
	C ₇ - O ₉ - C ₁₀	117,6151	115,9507	C _{7'} - O _{9'} - C _{10'}	121,1775	119,2891
	C ₇ - O ₁₁ - C ₁₂	117,3790	116,1302	C _{7'} - O _{11'} - C _{12'}	118,0337	116,3402
	O ₂ ... Li ... O ₈	111,6738	111,0459	O _{2'} ... Li ... O _{8'}	108,7477	112,5039
	O ₂ ... Li ... O _{2'}	103,5938	105,7854	O ₈ ... Li ... O _{8'}	101,5398	106,2130
O ₂ ... Li ... O _{8'}	117,5001	105,0248	O _{2'} ... Li ... O ₈	106,7915	115,8132	

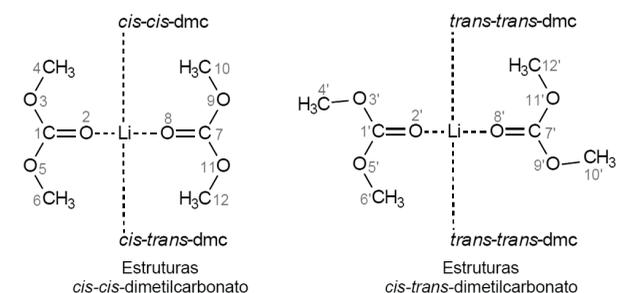


Figura 7. As estruturas cis-cis-dimetilcarbonato e cis-trans-dimetilcarbonato na primeira camada de solvatação.

O íon lítio interage preferencialmente com o átomo de oxigênio carbonílico da molécula do dimetilcarbonato, onde as funções de distribuição radial de pares,

$$g_{ij}(r) = \frac{\sum_{i,j} \delta(r - r_{ij})}{4\pi r^2 \rho_j dr}, \quad (7)$$

foram utilizadas para realizar esta observação, m que r_{ij} é a distância entre o íon lítio e os outros átomos do dimetilcarbonato e ρ_j é a densidade do j -ésimo átomo do dimetilcarbonato. Os gráficos de distribuição radial de pares apontam que o íon lítio se encontra fortemente coordenado pelo átomo de oxigênio carbonílico do DMC, a uma distância de 2,1 angströms (Fig.6(A)). Já as interações do íon lítio aos átomos de carbono do grupo carbonila apresentam baixa intensidade, mostrando que o íon sobrepõe levemente e de forma dinâmica a nuvem eletrônica nestes átomos (Fig.6(B)). Finalmente, observa-se que não ocorrem interações entre o íon lítio e os átomos de hidrogênio do solvente, uma vez que os hidrogênios são eletronicamente deficientes, atuando como ácidos (Fig.6(C)).

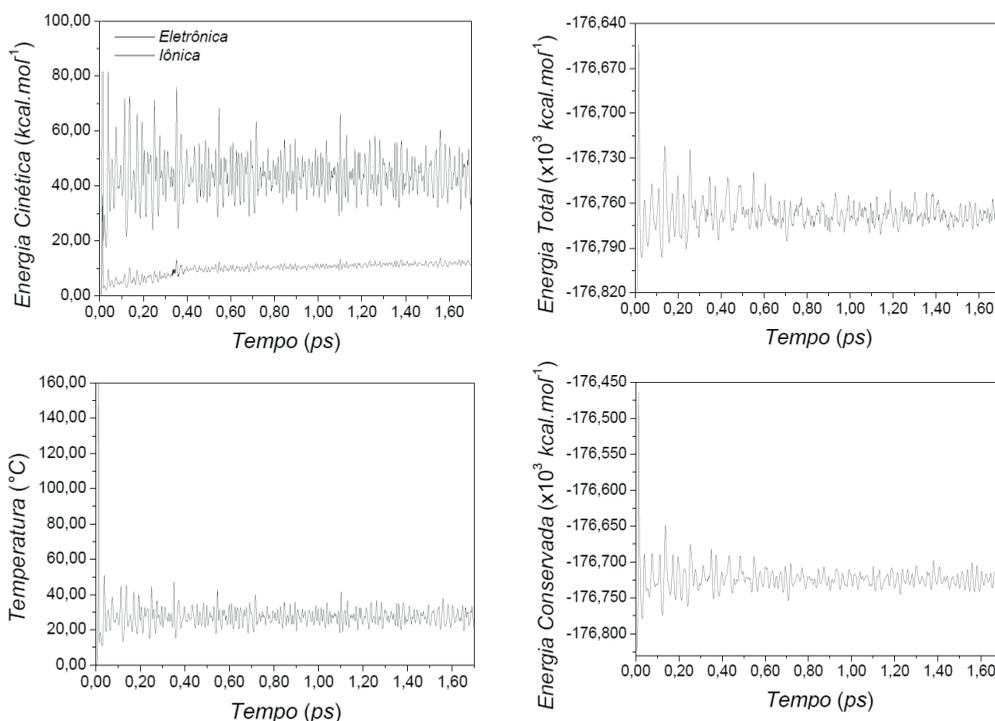


Figura 8. Energias produzidas pela simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello para a primeira camada de solvatação, com massa fictícia $\mu = 300$ u.a. e tempo de simulação $\Delta t = 0,12$ ps.

As propriedades estruturais das moléculas do dimetilcarbonato para a primeira camada de solvatação se encontram na Tabela 2. Os átomos do dimetilcarbonato se encontram enumerados para melhor identificação na Tabela. Os comprimentos médios para as ligações $\text{Li} \cdots \text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{CO}$ e $\text{O}-\text{CH}_3$ para as moléculas do dimetilcarbonato presentes na camada de solvatação do lítio são, respectivamente, 2,09, 1,24, 1,35 e 1,48 angströms, enquanto que os valores médios para os ângulos $\text{O} \cdots \text{Li} \cdots \text{O}$ e $\text{Li} \cdots \text{O}=\text{C}$ são, respectivamente, $108,31^\circ$ e $149,83^\circ$.

Os orbitais de fronteira da estrutura da camada de solvatação apontam que os orbitais Homo^{-2} , Homo^{-1} e Homo indicam a presença dos orbitais π ao redor dos átomos de oxigênio no cis-cis-dimetilcarbonato. Os orbitais Homo^{-2} mostram os lóbulos dos orbitais π sobre os átomos de oxigênio carbonílicos dos conformeros cis-cis. Já nos conformeros cis-trans observam-se apenas pequenos lóbulos de orbitais sobre os átomos de oxigênio. A partir dos orbitais Homo^{-1} , observam-se ligações $\pi \text{OC}-\text{O}$, em que aparece um nó na região do átomo de carbono. Novamente, aparecem pequenos lóbulos de orbitais π sobre os átomos de oxigênio no conformero cis-trans do dimetilcarbonato. O orbital Homo produz dois lóbulos bastante grandes centrados no átomo de oxigênio carbonílico e muito próximos ao íon lítio. Observam-se, também, os orbitais que contribuem com a formação das ligações σ em $\text{OC}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{CH}_3$. Nenhum orbital molecular participa da interação $\text{Li}^+ \cdots \text{DMC}$. Os orbitais Lumo produzidos na região do íon lítio na estrutura $[\text{Li}(\text{DMC})]^+$ não contribuem para a estrutura da camada de solvatação do complexo $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$.

Além do mais, cálculos de ordem de ligação, realizados para as ligações na estrutura da primeira camada de solvatação, revelaram que as ordens para as seguintes ligações $\text{O}=\text{C}$, $\text{OC}-\text{O}$, $\text{O}-\text{CH}_3$ e $\text{Li} \cdots \text{OC}$ correspondem, respectivamente, a 1,57, 1,07, 0,86 e 0,06. Estes valores indicam a existência de uma ligação ressonante no grupo carbonila e apontam que o íon lítio apenas interage eletrostaticamente com os átomos de oxigênio carbonílicos da molécula do dimetilcarbonato, uma vez que o valor encontrado para a sua ordem de

ligação é muito baixo, não indicando uma ligação covalente.

Durante a simulação, pela dinâmica molecular de Car-Parrinello, foram obtidas as energias cinéticas eletrônicas e iônicas para a estrutura do complexo $[\text{Li}(\text{DMC})_4]^+$, comparadas no gráfico da Fig.9(a). Neste, observa-se que a separação adiabática ocorreu com uma diferença de energia média de $0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mostrando que as funções de onda permaneceram em seu estado fundamental durante toda a simulação. Os termostatos de Nosé-Hoover permitiram que a temperatura da cela de simulação se mantivesse oscilando em torno dos $27,33^\circ \text{C}$, a energia total média do sistema oscilou em torno de $-176,77.10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}$ e a energia do sistema foi conservada, resultando em uma camada de solvatação estável em toda a simulação. Observe que as oscilações nos gráficos da Fig.9 tenderam a se estabilizar, com o avanço da simulação. Isto ocorreu, uma vez que a estrutura da primeira camada de solvatação não se encontrava inicialmente definida, mesmo com o sistema previamente estabilizado. À medida que a estrutura da camada de solvatação foi se estabilizando ao longo da simulação, as energias do sistema também se estabilizaram.

Conclusão

De acordo com os cálculos *ab initio* e pela simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello, demonstrou-se que a primeira camada de solvatação do íon lítio em dimetilcarbonato está definida, de maneira que o íon lítio apresenta um número de coordenação igual a quatro, formando um arranjo tetraédrico. As interações ocorridas entre o íon lítio e os átomos de oxigênio carbonílicos, nesta estrutura, não produzem orbitais moleculares e foi demonstrado que a ordem de ligação dada em $\text{Li} \cdots \text{O}$ corresponde a um valor muito baixo, indicando que estas interações são puramente eletrostáticas com baixo caráter covalente. O transporte do íon lítio ocorrido na solução eletrolítica, nas reações de óxido-redução geradas entre os eletrodos de uma bateria recarregável no processo de carga/descarga, é facilitado, graças a esse baixo caráter covalente, uma vez que as interações $\text{Li} \cdots \text{O}$ não aprisionam o íon lítio no caroço formado pelo solvente.

Referências

- Megahed, S. e Scrosati, B. Lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 51, pág. 79, **1994**.
- Megahed, S. e Ebner, W. Lithium-ion battery for electronic applications. *Journal Power Sources*, vol. 54, pág. 155, **1995**.
- Kobayashi, S. et. al. Kinetic studies on the Li ion transfer at the electrolyte interface. *The Electrochemical Society*, vol. 29, pág. 204, **2003**.
- Wang, Q.S. et. al. Micro calorimeter study on the thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, pág. 561, **2006**.
- Pesquero, N. C. et. al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados à bateria de ion lítio. *Cerâmica*, vol. 54, pág. 233, **2008**.
- Varela, H. et. al. Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio. *Química Nova*, vol. 25, pág. 287, **2002**.
- Koksbang, R. et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid State Ionics*, vol. 84, pág. 1, **1996**.
- Wang, M. e Navrotsky, A. Enthalpy of formation of LiNiO₂, LiCoO₂ and their solid solution, LiNi_{1-x}CoxO₂. *Solid State Ionics*, vol. 166, pág. 167, **2004**.
- Matsunaga, T. et. al. Development of polyaniline-lithium secondary battery. *Polymers Advanced Technologies*, vol. 1, pág. 33, **1990**.
- Kerr, T. A.; WU, H. e Nazar, L. F. Concurrent polymerization and insertion of aniline in molybdenum trioxide: formation and properties of a [poly(aniline)]_{0,24}MoO₃ nanocomposite. *Chemistry of Materials*, vol. 8, pág. 2005, **1996**.
- Sasaki, T. et. al. Formation mechanism of alkyl dicarbonates in Li-Ion cells. *Journal of Power Sources*, vol. 150, pág. 208, **2005**.
- Azuma, H. et. al. Advanced carbon anode materials for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pág. 1, **1999**.
- Dresselhaus, M.S. e Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, vol. 30, pág. 139, **1981**.
- Ferg, E. et. al. Spinel anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 141, pág. L147, **1994**.
- Huggins, R. A. Lithium alloy negative electrodes. *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pág. 13, **1999**.
- Luo, Z. et. al. High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 189, pág. 16, **2009**.
- Blomgren, G. E. Electrolytes for advanced batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pág. 112, **1999**.
- Tobishima, S. et. al. Ethylene carbonate-based electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 26, pág. 449, **1989**.
- Naejus, R. et. al. Ion solvation in carbonate-based lithium battery electrolyte solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 43, pág. 275, **1998**.
- Tobishima, S. e Yamaki, J. Electrolytic characteristics of mixed solvent electrolytes for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*, vol. 28, pág. 1067, **1983**.
- Ein-eli, Y. Dimethyl carbonate (DMC) electrolytes – The effect of solvent purity on Li-ion intercalation into graphite anodes. *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pág. 644, **2002**.
- Tobishima, S. et. al. Ethylene carbonate/ether solvents for electrolytes in lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 20, pág. 293, **1987**.
- Besenhard, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal and NR₄ graphite intercalation compounds in organic electrolytes. *Carbon*, vol. 14, pág. 111, **1976**.
- Billaud, D.; Henry, F. X. e Willmann, P. Dependence of the morphology of graphitic electrodes on the electrochemical intercalation of lithium ions. *Journal of Power Sources*, vol. 54, pág. 383, **1995**.
- ALDER, B. J. e WAINWRIGTH, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *Journal Chemical Physics*, vol. 27, pág. 1208, **1957**.
- Gibson, J. B. et. al. Dynamics of radiation damage. *Physics Review*, vol. 120, pág. 1229, **1960**.
- Car, R. e Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, **1985**.
- Marx, D. e Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, **2009**.
- Hohenberg, P; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, vol. 136, pág. B864, **1964**.
- Kohn, W. e Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. *Physical Review*, Vol. 140, pág. A1133, **1965**.
- Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, vol. 64, pág. 1045, **1992**.
- Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, vol. 159, pág. 98, **1967**.
- Anderson, H.c. Rattle – A velocity version of the SHAKE algorithm for molecular-dynamics calculation. *Journal of Computational Physics*, vol. 52, pág. 24 (**1983**).

34. Hamann, D. R., Schlüter, M. e Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter*, vol. 43, pág. 1494, **1979**.
35. Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, vol. 32, pág. 8412, **1985**.
36. Borodin, O. e Smith, G. D. Development of many-body polarizable force fields for Li-battery applications: 2. LiTFSI-doped oligoether, polyether, and carbonate-based electrolytes. *Journal Physical Chemistry B*, vol. 110, pág. 6293, **2006**.
37. Soetens, J. C. et. al. Molecular dynamics simulation and X-ray diffraction studies of ethylene carbonate, propylene carbonate and dimethyl carbonate in liquid phase. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 92, pág. 201, **2001**.

Antonio S. N. Aguiar¹ & Solemar S. Oliveria^{2*}

¹Anhanguera Educacional de Anápolis, 75040-080, Anápolis, GO, Brasil.

²Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: solemar@ueg.com.br

Uma Revisão Sistemática sobre Interações de Halogênio em Derivados de Nitrobenzeno Substituídos

Ricardo R. Ternavisk, Gerardo A. Hernández, Jean M. F. Custódio, Ademir J. Camargo & Hamilton B. Napolitano

Este trabalho buscou analisar as interações de halogênio observadas em compostos derivados de 2,6-dibromonitrobenzeno, encontradas na literatura. As pesquisas foram realizadas nas bases de dados: Google Academic, Springer, PubMed e Science Direct. Foram identificados 102 trabalhos na busca inicial, dos quais somente 11 foram selecionados depois da aplicação dos critérios de inclusão e exclusão e da leitura dos trabalhos. Baseado nos trabalhos selecionados, somente parâmetros geométricos são considerados para investigação das interações de halogênio, cerca de 7 trabalhos. A partir desses dados, infere-se a demanda por uma análise mais detalhada do ponto de vista teórico das interações envolvendo átomos de halogênio para essa classe de compostos. Sobretudo, considerando as interações entre dois átomos da mesma família.

Palavras chave: *interações de halogênio; DFT; nitrobenzeno.*

This work aimed to analyze the halogen interactions observed in the 2,6-dibromonitrobenzene derivatives found in the literature. The searches were conducted in databases: Google Academic, Springer, PubMed and Science Direct. We identified 102 papers in the initial search of which only 11 were selected after the application of the inclusion and exclusion criteria and the reading of the papers. Based on the selected papers, only geometric parameters are considered for the investigation of halogen interactions, about 7 papers. From these data, we infer the demand for a more detailed analysis from the theoretical point of view of the interactions involving halogen atoms for this class of compounds. Especially considering the interactions between two atoms of the same species.

Keywords: *Halogen bonding; DFT; nitrobenzene.*

Introdução

Uma ligação de halogênio é uma interação não covalente entre uma região eletrofílica associada a um átomo de halogênio de uma molécula e uma região nucleofílica em outra molécula. Nesse caso, o halogênio age como eletrófilo, apesar de sua alta eletronegatividade. Esse tipo de ligação de halogênio tem atraído grande atenção devido à sua importância na química supramolecular e à engenharia de materiais. Essa classe de interações desempenha papéis importantes na bioquímica, como complexos proteína-ligante, além de muitas aplicações em química e química de materiais e na concepção de novos materiais em uma variedade de áreas como fotônica, óticas não-lineares e farmacêutica^{1,2}.

Interações de halogênio são altamente direcionais de curto alcance $R1-X\cdots Y-R2$, na qual X é um halogênio (cloro, bromo ou iodo), Y geralmente é um nucleófilo com pelo menos um par de elétrons livres (oxigênio, nitrogênio ou enxofre ou ainda uma carbonila ou hidroxila) e R são radicais. As primeiras evidências das interações de halogênio datam de antes de 1814 quando M. Colin estudou o comportamento do iodo reagindo com amônia e reportou a formação de um di-iodo/amônia. Em 1863, F Guthries purificou sistema e o formulou como NH_3I_2 , adicionando I_2 a uma solução saturada de nitrato de amônio, que se decompunha quando era exposto ao ar em amônia e I_2 . Interações envolvendo o bromo e o cloro foram obtidas logo após o uso de complexos orgânicos como doadores e aceitadores de interações de halogênios. Tais interações foram relatadas pela primeira vez em 1883 por O. Roussopoulos que descreveu a interação entre iodofórmio e a quinolina entre outras estruturas¹.

Por volta de 1949, Benesi e Hildebrand^{3,4} nomearam inicialmente essas interações como complexos de transferência de cargas. Em 1950, Mulliken⁵ renomeou como interações doador-aceitador. Essas interações foram atribuídas à transferência de cargas entre o oxigênio, nitrogênio ou o enxofre (bases de Lewis) e um átomo de halogênio polarizado (ácido de Lewis).

Os estudos cristalográficos de Hassel e colaboradores em 1959⁶ mostraram que os produtos de reação entre

bromo e 1,4-dioxano apresentavam curtas distâncias intermoleculares entre os átomos de O e Br (2,71 Å), e ângulos de ligação C-Br \cdots O próximos de 180°. Hassel foi laureada com o prêmio Nobel em 1969⁷ por suas pesquisas que mostravam que os halogênio podem atuar como aceitador de elétrons, formando complexos de transferência de cargas altamente direcionais. Hassel e colaboradores, em 1970⁸, estudaram os aspectos estruturais relacionados a essa classe de interações em estruturas cristalinas, utilizando o termo ligação de halogênio para se referir a tais interações e reportando ainda a forte analogia entre essas interações e as interações clássicas de hidrogênio^{1,2}.

Em 2007, Politzer e colaboradores⁹ introduziram o conceito σ -hole para explicar a existência das interações de halogênio. Em alguns sistemas, a polarização das cargas se concentra ao longo da interação, o que por sua vez acaba induzindo uma deficiência eletrônica do lado oposto, denominada σ -hole^{1,10,9}. A Figura 1 ilustra a região do σ -hole⁹ na molécula de 1,3-dibromo-2-X-5-nitrobenzeno, no qual X são os elementos F, Cl, Br e I respectivamente. Observa-se a região positiva do σ -hole⁹, no qual os máximos de superfície correspondem à energia de 21,2 Kcal/mol, 18,8 Kcal/mol e 12,7 Kcal/mol para o iodo, bromo e cloro respectivamente e uma região parcialmente negativa sobre o átomo de flúor com máximo de energia em -4,6 Kcal/mol. Para contatos com nucleófilos, como oxigênio e nitrogênio, os ângulos observados estão entre 160° e 180°. Entretanto, essa tendência não é observada para átomos de flúor. Existem ainda os contatos de halogênio $X\cdots X$ que são mais difíceis de conceituar porque a transferência de cargas nesse tipo de contato ($Br\cdots Br$ e $I\cdots I$) não é tão óbvia¹.

Compostos derivados de 1,3-Dibromo-nitrobenzeno, Figura 2, são promissores pois possuem o grupo nitro ligado ao anel benzeno que atua como uma base de Lewis forte. Devido à alta densidade eletrônica dos oxigênios e ao seu efeito indutivo, retirador de elétrons, juntamente aos halogênios na posição para em relação ao grupo nitro, podem favorecer o surgimento de interações de halogênio. Além da formação de um complexo de transferência de cargas que colabora para o surgimento de propriedades óticas não lineares.

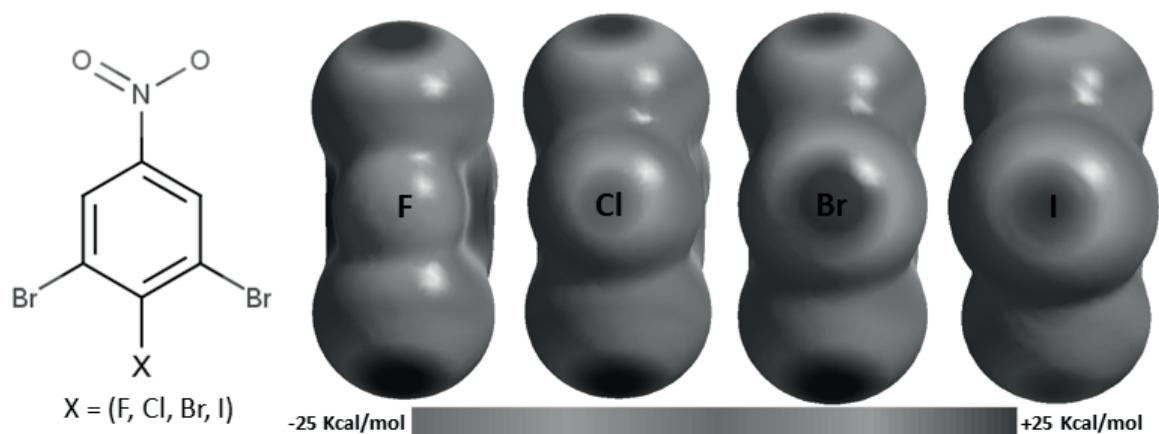


Figura 1. Superfície de potencial eletrostático da molécula 1,3-dibromo-2-X-5-nitrobenzeno, calculado com nível B3LYP/6-31G(d,p) e isodensidade de 0,0004. Regiões representadas em azul possuem a nuvem eletrônica mais deslocada e cargas parciais positivas e, em vermelho, as regiões com cargas parciais negativas que possuem alta densidade eletrônica.

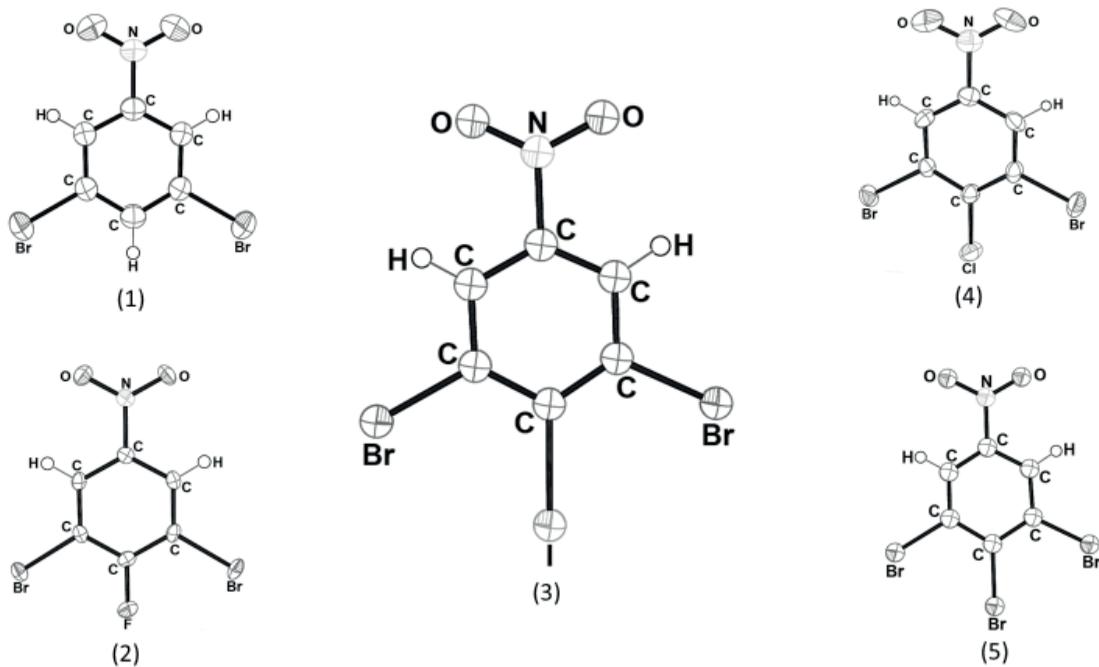


Figura 2. Representação Ortep, com elipsoides a 50% dos compostos 1,3-Dibromo-5-nitrobenzeno (1), 1,3-Dibromo-2-fluor-5-nitrobenzeno (2), 1,3-Dibromo-2-iodo-5-nitrobenzeno (3), 1,3-Dibromo-2-cloro-5-nitrobenzeno (4) e 1,2,3-Tribromo-5-nitrobenzeno⁵.

Além dos parâmetros geométricos, metodologias teóricas podem ser empregadas com o intuito de analisar a influência dessas interações no empacotamento cristalino. Considerando que muitos dados não podem ser obtidos diretamente de experimentos em estado sólido, cálculos teóricos como mapa de potencial eletrostático, superfície de Hirshfeld₁₁, energia de interação, QTAIM₁₂ (Quantum Theory of Atoms in Molecules) e orbitais naturais de ligação (NBOs)^{13,14,15} são ferramentas poderosas para explicar a formação dessas interações, bem como seus impactos no empacotamento molecular. Dentre os métodos mais utilizados no estudo de interações moleculares, podemos citar os métodos perturbativos como a teoria de perturbação de Moller-Pleset, Coupled Cluster, Teoria do Funcional de Densidade (DFT)¹⁶ e semiempíricos^{1,10}.

Metodologia

Foram utilizadas as bases de dados: Google Scholar, Springer, PubMed e Science Direct. A pesquisa foi realizada com a seguintes strings: nitrobenzene, AND halogen AND bond, AND crystallography AND “halogen bond” AND (crystal) AND NOT (protein, AND metal). Não foi adicionada restrição quanto ao período, restando, assim, somente as restrições das respectivas plataformas.

Todos os artigos encontrados foram identificados e posteriormente selecionados de acordo com o objetivo da pesquisa, a partir dos títulos e resumos. Nesse sentido, trabalhos que incluíam interações de halogênios com metais ou sítios biológicos não foram considerados nessa revisão. Os artigos selecionados, nessa primeira etapa, foram novamente avaliados a partir da leitura na íntegra e classificados quanto à sua relevância para o estudo em questão. Artigos que apresentavam somente a descrição geométrica das interações foram classificados como de baixa prioridade enquanto artigos que apresentavam análise experimental e teórica das interações como de alta prioridade, todos possuindo o núcleo nitrobenzeno. As estruturas dos trabalhos deveriam conter, pelo menos, o núcleo nitrobenzeno. Foram avaliadas tanto a metodologia utilizada para analisar as interações intermoleculares de halogênios bem como o nível de cálculo empregados.

Após a leitura dos artigos, uma nova busca com pequenas alterações nas *strings* foi realizada, objetivando verificar possíveis trabalhos que não haviam sido identificados nas buscas iniciais. Foram identificados mais 2 trabalhos, selecionados para segunda etapa, devido à relevância de seus resultados, bem como da metodologia empregada.

Resultados e Discussões

Após a aplicação dos filtros de busca e dos critérios de inclusão e exclusão, 11 trabalhos foram utilizados para a revisão sistemática. Gavezotti¹⁷ analisou as interações intermoleculares entre átomos de halogênio (Cl, Br, e I) e O ou N, em cristais orgânicos de moléculas, depositadas no CCDC¹⁸, abrangendo cerca de 10.938 estruturas cristalinas. As moléculas selecionadas deveriam ter menos de 50 átomos, não apresentarem problemas de desordem, não possuírem mais do que duas moléculas por unidade assimétrica e um R-factor < 0,07517. Gavezotti utilizou o software GAUSSIAN para calcular a densidade de carga, utilizando o nível de cálculo MP2/6-31G^{**}. Posteriormente, utilizou-se o software PIXEL para calcular a Distance density function (DDF). Essa ferramenta é conveniente para o estudo dos dados geométricos (distância e ângulo de ligação) em coleções de estruturas cristalinas. A Tabela 1 resume os parâmetros geométricos encontrados para estruturas cristalinas do trabalho de Gavezotti¹⁷.

Embora Gavezotti tenha feito uso da metodologia

Tabela 1. Resultados obtidos por Gavezotti. Levantamento de dados realizado no CCDC. Distância entre os átomos X...Y.

Contatos	Nº de estruturas	Raio intermolecular (Å)	Menor distância observada (Å)
Cl...N	2954	3,34	2,95
Br...N	1318	3,51	2,72
I...O	417	3,67	2,75
Cl...O	3699	3,40	2,79
Br...O	2007	3,45	2,85
I...O	547	3,61	2,76

teórica, sua abordagem ainda é fortemente baseada na geometria das interações e ele não realizou estudos teóricos mais profundos, a fim de estudar os mecanismos envolvidos nessas interações. Entretanto, os dados levantados em seu artigo são de extrema relevância, considerando que uma grande quantidade de estruturas foi estudada e seus parâmetros geométricos descritos rigorosamente.

Klaus Merz²⁰ analisou a influência do iodo no empacotamento cristalino de benzonitrilos e fenóis, substituídos a partir da determinação estrutural de 3 novos compostos: m-iodobenzonitrilo, m-iodofenol e p-iodobenzonitrilo. As interações foram comparadas a informações geométricas em moléculas derivadas de nitrobenzeno substituídas. Klaus analisou as cargas derivadas das análises populacionais de Mulliken, obtidas por métodos ab initio (DFT)¹⁶ o que auxiliou na determinação do aceitador e do doador nas interações. Foram observadas interações do tipo I•••I, I•••O, C-N•••I com distâncias de 3,332, 3,919 e 4,080 Å para interações I•••O do iodofenol meta, orto e para substituídos, respectivamente²⁰.

Izabella Mossakowska e Grazina M. Wójcik²¹, estudaram as interações intermoleculares no empacotamento molecular experimental e teórico de 30 cristais de nitrobenzenos monossustituídos. As interações que envolviam átomos de halogênio em halogenonitrobenzenos foram identificadas como Cl•••O, Br•••O e uma interação bifurcada I•••O nas estruturas orto-cloronitrobenzeno, meta-bromonitrobenzeno e para-iodonitrobenzeno, respectivamente. As interações foram observadas utilizando os padrões do Mercury 3.1 para interações intermoleculares, ou seja, utilizou-se somente parâmetros geométricos para avaliação das interações²¹.

Mohammad Mazharol Hoque e colaboradores²² relataram um método para iodização direta de anilinas substituídas como iodo molecular e acetato de cobre em ácido acético produzindo 2-iodoacetanilinas e 2-iodoanilinas. Embora as estruturas foram elucidadas por espectroscopia no infravermelho e não por difração de raios-X, o artigo foi mantido como selecionado tendo em vista a metodologia teórica aplicada para estudo de possíveis interações com halogênio²². Foi utilizado o nível de cálculo B3LYP/MidiX

para os cálculos teóricos. Após a otimização da geometria, foram calculadas as cargas de Mulliken, os orbitais (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) orbital molecular mais alto ocupado e (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbital molecular não ocupado mais baixo, bem como energias de ligação e propriedades termodinâmicas como entalpia e energia livre de Gibbs. O mapa de potencial eletrostático deixa evidente a formação da região σ -hole⁹ nos átomos de iodo. Os cálculos teóricos confirmam que esses compostos iodados podem facilmente participar de ligações de halogênio. Entretanto, não há menção do motivo de escolha de tal nível de teoria, e nem a comparação com outros métodos²².

José A. Romero e colaboradores publicaram, em 2015, as estruturas do 1,2,3-tribromo-5-nitrobenzeno e 1,3-dibromo-2-iodo-5-nitrobenzeno²³. Eles classificaram as interações segundo um esquema baseado em padrões geométricos desenvolvido por Desiraju. As Tabelas 2 e 3 indicam os padrões geométricos encontrados para interações de halogênio nos dois compostos estudados por Romero²³.

Tabela 2. Geometria das interações de halogênio do composto 1,2,3-tribromo-5-nitrobenzeno.

X1•••X2	Distância (Å)	Ângulo de ligação (°)
Br2•••Br11	3,642(3)	165,2(5)
Br1•••Br1	3,731(4)	133,3(4)
Br2•••Br13	3,781(3)	126,8(4)

O empacotamento molecular da 1,2,3-tribromo-5-nitrobenzeno polariza os átomos de halogênio formando interações do tipo Br^{δ+}•••Br^{δ-}. Existe ainda na estrutura um contato do tipo O•••Br, sem maior detalhamento. A substituição do átomo de bromo pelo iodo na posição para gerou o 1,3-dibromo-2-iodo-benzeno e alterou drasticamente o empacotamento molecular formando uma rede de interações de halogênio mais complexa conforme observado na Tabela 3. A polarização observada para interação Br1•••I12 foi Br^{δ+}•••I^{δ-}, embora fosse esperada uma polarização contrária devido à baixa eletronegatividade e à alta polarizabilidade do iodo se comparada ao átomo de bromo²³.

Tabela 3. Geometria das interações de halogênio do composto 1,3-dibromo-2-iodo-5-nitrobenzeno.

X1...X2	Distância (Å)	Ângulo de ligação (°)
Br1...I12	3,813(2)	161,2(4)
I2...Br11	3,893(2)	116,6(4)
Br1... Br13	3,787(2)	142,8(4)
Br11...Br3	3,858(2)	143,9(4)

Em 2016, Rajesh Gound e colaboradores¹⁰ analisaram as interações do iodo na molécula 1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzeno em co-cristais com as seguintes estruturas: 4,4-bipiridina; 4-dimetilaminopiridina; 4(etilaminometil)piridina; 4-picolina-N-óxido; piridina-N-óxido e tiouréia. Inicialmente, a determinação das interações ocorreu baseada em padrões geométricos¹⁰. Foi concluído que o grande potencial eletrostático positivo na região do σ -hole⁹ dos átomos de iodo possibilitou interações de halogênios direcionais e muito curtas nos co-cristais estudados. Os co-cristais 1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzeno:tiourea e 1,3,5-triiodo-2,4,6-trinibrobenzeno:4-picolina-N-óxido exibiram as interações mais curtas observadas, I...S (3,085Å, 178°) e I...O (2,637 Å, 174,9°), respectivamente¹⁰. A distância I...O (2,637 Å, 174,9°) é menor que a distância mínima observada por Gavezzoti em 2010¹⁷.

No artigo publicado por Jian-Rong Wang e colaboradores²⁴, foi observada a formação de 3 interações de halogênio em 3 co-cristais distintos. No co-cristal 2(C₂₇H₄₈O).(C₆H₅BrO), foi identificada a interação C-Br...O (dBr...O = 3,12 Å) enquanto que em (C₆H₈O₆).(C₅H₄BrNO) foi observada uma interação C-Br...O com distância maior (dBr...O = 3,29Å) e em 2(C₂₇H₄₈O).(C₆H₅IO), a distância entre os átomos de iodo e oxigênio C-I...O (dI...O = 3,08 Å)²⁴. As interações foram analisadas a partir de padrões geométricos.

No empacotamento molecular de quatro estruturas cristalinas para-substituídas de derivados de 2,6-dimetilbromobenzeno publicada por Angélica Navarrete Guitérrez²⁵ e colaboradores, não foram observadas interações intermoleculares do átomo de bromo em nenhuma das estruturas cristalinas. Foram utilizados

substituintes retiradores de elétrons (CN, NO₂) e grupos doadores de elétrons (NH₂, OH)²⁵ substituídos na posição para em relação ao átomo de bromo.

Anthony² analisa, primeiramente, a natureza da ligação de halogênio na fase gás em interações do tipo B...X-Y, na qual B é uma base de Lewis e X-Y é uma molécula de dihalogênio. Foi observado que as forças envolvidas na formação de uma ligação de halogênio incluem as de origem eletrostáticas, as decorrentes da transferência de cargas entre doador e aceitador e as decorrentes da dispersão, bem como sua relação com a geometria dessas interações. Também foi observado que quanto mais forte a ligação de halogênio, mais linear ela é e menor é a distância de interação².

Lucas e colaboradores²⁶ enfatizam o fato de que Ligações de Halogênio ocorrem graças às interações entre o orbital σ^* C-X e ainda estabelecem uma relação direta entre o valor máximo da energia potencial eletrostática no σ -hole⁹ e a energia do orbital LUMO do doador da Ligação de Halogênio, ressaltando a importância da correlação eletrônica nos cálculos teóricos que envolvam Ligações de Halogênio.

Um novo potencial empírico foi introduzido, baseado em parâmetros quânticos, a fim de descrever sistemas gerais guiados por Ligações de Halogênio, com a finalidade de aprimorar a descrição dos átomos de flúor, cloro e bromo em interações de Halogênio. E, desta forma, concluíram que o conjunto de funções de bases aug-cc-pVTZ, e os funcionais B97-D3BJ, B3PYP-D3BJ e B3LYP-D3 apontaram melhores resultados para o estudo dos potenciais eletrostáticos e da energia de interação²⁶. Concluiu ainda que é possível baixar o custo computacional usando o conjunto de funções de bases 6-31+G** e os funcionais B97-DEBJ e B3PYP-D3BJ sem perda de qualidade significativa para os cálculos teóricos. Foram testados os funcionais B97-D3BJ, B97-D3, B3PYP-D3BJ, B3LYP-D3 e M062X-D3 e as funções de base aug-cc-pVTZ e 6-31+G**²⁶.

Gabriella Cavallo e colaboradores¹ analisaram o estado da arte da ligação de halogênio, bem como elencaram as novas aplicações dessa classe de interações em diversas áreas e fazem ainda uma breve revisão histórica sobre o tema. Eles concluíram que nos últimos 15 anos os dados

experimentais e teóricos obtidos contribuíram para o desenvolvimento e a compreensão da atual natureza da interação de halogênio, bem como de suas potenciais aplicações nas mais diversas áreas¹. O trabalho deles mostra que os dados teóricos gerados a partir de cálculos *ab initio* contribuem inequivocamente com o desenvolvimento do tema, bem como suas possíveis aplicações, auxiliando na compreensão dessa classe de interações em ambientes complexos¹.

Dados teóricos e experimentais demonstram que entre os átomos de halogênio, a tendência em formar ligações fortes segue a seguinte ordem: I>Br>Cl>F1. Muitos processos envolvidos nessa classe de interações puderam ser revelados a partir das abordagens teóricas disponíveis corroboradas pelos dados experimentais. A força de interação intermolecular pode ser estimada utilizando a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QAIM)^{27,28,12}, suportada pelo entendimento dos orbitais naturais de ligação (NBOs)^{13,14,15} e dos orbitais HOMO e LUMO. Somando a isso, as principais regiões de interação entre o acceptor e o doador podem ser identificadas através da superfície de potencial eletrostático (MEP – Molecular Electrostatic Potential).

Conclusões

A partir da revisão sistemática realizada, foi possível identificar o estado da arte em termos de Ligações de Halogênio em compostos derivados de 2,6-dibromonitrozeno. Na maioria dos casos, as interações de halogênio em compostos derivados de nitrobenzeno foram avaliadas somente por padrões geométricos. Foram poucos os casos nos quais as interações foram avaliadas com o apoio de cálculos teóricos. Foi possível concluir que os funcionais B97-D3BJ, B3PYP-D3BJ e B3LYP-D3 juntamente às funções de base aug-cc-pVTZ e 6-31+G** apontaram melhores resultados para o estudo do potencial eletrostáticos e da energia de interação, bem como a importância da correlação eletrônica nos cálculos teóricos.

Nem mesmo a teoria do QAIM^{28,27,28} foi empregada para estudo dessa classe de compostos. Verifica-se, pelos

artigos estudados, a necessidade de uma abordagem teórica robusta que forneça uma melhor caracterização dessa classe de interações em compostos derivados de nitrobenzeno. E uma das formas de caracterizar essas interações é pelo estudo topológico da QAIM^{8,27,28}.

Cálculos teóricos, como os orbitais naturais de ligação (NBOs)¹⁵, juntamente aos orbitais HOMO e LUMO torna possível a determinação dos orbitais envolvidos na formação das interações, bem como a energia envolvida em cada interação. Os orbitais (NBOs)¹⁵ proporcionam uma representação precisa da estrutura de Lewis (NLS)²⁹, bem como a localização dos orbitais atômicos naturais (NAOs), a deslocalização da estrutura eletrônica e do balanço de cargas. O mapa de potencial eletrostático (MEP) fornecerá importantes contribuições para identificação da região do σ -hole⁹, facilitando a identificação de sítios aceitadores e doadores nas moléculas.

Com base nos dados pesquisados, sugerem-se estudos teóricos, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)¹⁶ e a teoria do QAIM para análise das interações intermoleculares em compostos para substituídos de 2,6-dibromonitrozeno com os substituintes (Cl, Br, F, I). Tendo em vista que o grupo nitro ligado ao anel benzeno pode atuar com uma base de Lewis forte, devido à alta densidade eletrônica dos oxigênios e ao seu efeito indutivo retirador de elétrons que, juntamente aos átomos de halogênio na molécula, podem provocar interações complexas no empacotamento molecular.

Referências

1. Cavallo G, Metrangolo P, Milani R, et al. The Halogen Bond. *Chem Rev.* **2016**;116(4):2478-2601. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00484.
2. Legon AC. The halogen bond: an interim perspective. *Phys Chem Chem Phys.* **2010**;12(28):7736-7747. doi:10.1039/C002129F.
3. Benesi HA, Hildebrand JH. ULTRAVIOLET ABSORPTION BANDS OF IODINE IN AROMATIC HYDROCARBONS. *J Am Chem Soc.* **1948**;70(8):2832-2833. doi:10.1021/ja01188a528.
4. Benesi HA, Hildebrand JH. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *J Am Chem Soc.* **1949**;71(8):2703-2707. doi:10.1021/ja01176a030.
5. Mulliken RS. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents I. *J Am Chem Soc.* **1950**;72(1):600-608. doi:10.1021/ja01157a151.

6. O. Hassel; Knut O. Stromme. Crystal Structure of the Addition Compound 1,4-Dioxan-Chlorine. *Acta Chem Scand - ACTA CHEM SCAND*. **1959**;13:1775-1780.
7. Odd Hassel. Strutral Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding. *Science* (80-). **1970**;170(3957).
8. Dahl T, Hassel O, J. Ballhausen C, et al. Solid Adducts of Hexamethylenetetramine and Trihalogenomethanes. Crystal Structure of the 1:1 Iodoform Compound. Vol 24.; **1970**. doi:10.3891/acta.chem.scand.24-0377.
9. Clark T, Hennemann M, Murray J, Politzer P. Halogen Bonding: The σ -Hole. Vol 13.; **2007**. doi:10.1007/s00894-006-0130-2.
10. Goud NR, Bolton O, Burgess EC, Matzger AJ. Unprecedented Size of the σ -Holes on 1,3,5-Triiodo-2,4,6-trinitrobenzene Begets Unprecedented Intermolecular Interactions. *Cryst Growth Des*. **2016**;16(3):1765-1771. doi:10.1021/acs.cgd.6b00074.
11. Spackman MA, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. 2009;11(1):19-32. doi:10.1039/B818330A.
12. Syzgantseva OA, Tognetti V, Joubert L. On the Physical Nature of Halogen Bonds: A QTAIM Study. *J Phys Chem A*. **2013**;117(36):8969-8980. doi:10.1021/jp4059774.
13. Pounds AJ. Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital–Acceptor Perspective (Frank Weinhold and Clark Landis). *J Chem Educ*. **2007**;84(1):43. doi:10.1021/ed084p43.
14. Weinhold F. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J Comput Chem*. **2012**;33(30):2363-2379. doi:10.1002/jcc.23060.
15. Foster JP, Weinhold F. Natural hybrid orbitals. *J Am Chem Soc*. **1980**;102(24):7211-7218. doi:10.1021/ja00544a007.
16. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*. **1965**;140(4A):A1133-A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
17. Gavezzotti A. Non-conventional bonding between organic molecules. The ‘halogen bond’ in crystalline systems. *Mol Phys*. **2008**;106(12-13):1473-1485. doi:10.1080/00268970802060674.
18. Groom CR, Bruno IJ, Lightfoot MP, Ward SC. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater*. **2016**;72(2):171-179. doi:10.1107/S2052520616003954.
19. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB. Gaussian 03, Revision B.04. Vol null. (null, ed.); **2003**.
20. Merz K. Substitution Effect on Crystal Packings of Iodobenzonitriles and Iodophenols. *Cryst Growth Des*. **2006**;6(7):1615-1619. doi:10.1021/cg060067j.
21. Mossakowska I, Wójcik GM. Supramolecular assemblies of single-substituted nitrobenzenes in their experimental and predicted crystal structures. *J Mol Struct*. **2010**;967(1):119-130. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.047.
22. Hoque MM, Halim MA, Rahman MM, Hossain MI, Khan MW. Synthesis and structural insights of substituted 2-iodoacetanilides and 2-iodoanilines. *J Mol Struct*. **2013**;1054-1055:367-374. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.10.011.
23. Romero JA, Aguirre Hernández G, Bernès S. Anomalous halogen bonds in the crystal structures of 1,2,3-tri-bromo-5-nitro-benzene and 1,3-di-bromo-2-iodo-5-nitro-benzene. *Acta Crystallogr Sect E, Crystallogr Commun*. **2015**;71(Pt 8):960-964. doi:10.1107/S2056989015013377.
24. Wang J-R, Fan X, Ding Q, Mei X. Determination of absolute configuration using heavy atom based co-crystallization method: Halogen atom effects. *J Mol Struct*. **2016**;1119:269-275. doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.084.
25. Navarrete Guitérrez A, Aguirre Hernández G, Bernès S. Crystal structures of p-substituted derivatives of 2,6-di-methyl-bromo-benzene with $\frac{1}{2} \leq Z' \leq 4$. *Acta Crystallogr Sect E, Crystallogr Commun*. **2016**;72(Pt 12):1762-1767. doi:10.1107/S2056989016017485.
26. Santos LA, da Cunha EFF, Ramalho TC. Toward the Classical Description of Halogen Bonds: A Quantum Based Generalized Empirical Potential for Fluorine, Chlorine, and Bromine. *J Phys Chem A*. **2017**;121(12):2442-2451. doi:10.1021/acs.jpca.6b13112.
27. Bader RFW. *Atoms in Molecules*. Vol null. (null, ed.); **1990**.
28. Bader RFW. *Atoms in molecules*. *Acc Chem Res*. **1985**;18(1):9-15. doi:10.1021/ar00109a003.
29. Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*. **1988**;88(6):899-926. doi:10.1021/cr00088a005.

Ricardo R. Ternavisk^{1*}, Gerardo A. Hernández², Jean M. F. Custódio⁴, Ademir J. Camargo¹ & Hamilton B. Napolitano^{1, 5}

¹ Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

² Instituto Tecnológico de Tijuana, Apdo. Postal 1166, 22510 Tijuana, B.C., México.

³ Universidade Paulista, 74845-090, Goiânia, GO, Brasil.

⁴ Universidade Federal de Goiás, 74690-900, Goiânia, GO, Brasil.

⁵ Centro Universitário de Anápolis, 75083-515, Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: ternavisk130@gmail.com

Elementos Finitos para o Dimensionamento de uma Viga Perfil “I” Utilizada em um Pórtico Móvel

Diego F. Vieira, Rogério C. Coelho, Márcio J. Dias, Almiro M. S. Neto & Wesley A. Fontes

A agilidade e a confiabilidade, requeridas nos projetos de produtos e serviços, têm demandado o uso de tecnologias que favoreçam a confiabilidade dos resultados, minimizando o tempo gasto na confecção de protótipos. Tendo em vista tal necessidade, o uso da tecnologia CAE vem sendo cada vez mais difundido e utilizado. Este artigo tem como objetivo o estudo comparativo entre os dados obtidos pelo método de dimensionamento teórico e os dados obtidos nas simulações computacionais via MEF no dimensionamento de uma viga perfil I a ser aplicada em um pórtico móvel. Para esse fim, foram calculados o módulo de resistência a flexão, momento máximo e a tensão admissível, o que permitiu a determinação do módulo de resistência a flexão e, com base nesses dados, foram selecionados dois perfis com possível aplicação, e posteriormente realizadas simulações via MEF em um software específico. Os resultados obtidos via MEF mostraram-se efetivos na comparação entre os perfis estudados, possibilitando a escolha do perfil com menor peso linear, consequentemente gerando uma otimização dos custos do projeto. Ainda, os resultados obtidos, a partir da simulação, foram compatíveis com os valores teóricos estudados. Desta forma, o MEF mostrou-se aplicável na validação e no desenvolvimento de projetos mecânicos.

Palavras-chave: *simulação; projetos; estrutura metálica.*

The agility and reliability required in the projects of products and services has demanded the use of technologies that favor the reliability of the results, minimizing the time spent in the making of prototypes, in view of such necessity the use of CAE technology is becoming more and more widespread and used. This article aims to compare the data obtained by the theoretical design method and the data obtained in the computational simulations via MEF in the design of a profile I beam to be applied in a mobile gantry. For this purpose, the flexural modulus, maximum moment and the permissible stress were calculated, which allowed the determination of the flexural strength modulus. Based on these data, two profiles with possible application were selected, and simulations were carried out via FEM software. The results obtained through MEF were effective in the comparison between the studied profiles, allowing the selection of the profile with lower linear weight, consequently generating an optimization of the project costs. In addition, the results obtained from the simulation were compatible with the theoretical values studied, in this way the MEF proved to be applicable in the validation and development of mechanical designs.

Keywords: *simulation; projects; metal structure.*

Introdução

O sistema produtivo industrial moderno, frente à concorrência de mercado, destaca-se por exigir processo de produção e fabricação dinâmicos com o máximo rendimento e em menor tempo e com maior economia de materiais e mão-de-obra. Ao contrário do que acontecia, em que o método de projeto por tentativa e erro, baseado na forma empírica e experiência do projetista, demandava muito tempo e custos, hoje as tecnologias CAD (Computed Aided Design ou Desenho Assistido por Computador) / CAE (Computer Aided Engineering ou Engenharia Auxiliada por Computador) são ferramentas inovadoras que permitem simular o modelo numericamente para avaliações precisas e confiáveis antes mesmo de ser produzido^{1,2,3}.

O sistema CAD/CAE faz uso de um poderoso recurso numérico baseado em formulações matemáticas para resolução de problemas de valor de contorno, conhecido como Método dos Elementos Finitos (MEF). Esse método foi concebido na década de 60, com intenções para uso aeronáutico. A evolução dessa ferramenta está intimamente ligada ao aprimoramento da capacidade de processamento dos computadores. Hoje tem sua aplicação difundida em diversas áreas de engenharia, medicina e odontologia^{4,5,6,7}.

Este artigo propõe dimensionar e simular, em software específico, uma viga para uso em um pórtico móvel, equipamento muito utilizado para elevação e transporte de cargas em estabelecimentos, fábricas e indústrias, comparando os resultados obtidos no dimensionamento convencional com os dados obtidos por simulação computacional⁸.

Referencial Teórico

Máquinas de elevação constituem um grupo de equipamentos de funcionamento, muitas vezes, periódicos, projetados como mecanismos próprios de elevação ou para a elevação e movimentação de cargas. Tais máquinas podem ser do tipo estacionário, portátil ou móvel, empregadas para mover cargas em diversos estabelecimentos, áreas

e departamentos da indústria moderna. As máquinas de levantamento e movimentação de carga são sempre sujeitas a solicitações repetidas e, mesmo que a capacidade nominal do equipamento seja idêntica para diferentes aplicações, ao dimensionar um dispositivo de elevação, devem-se levar em consideração os ciclos de trabalho aplicados a cada situação. Tais máquinas podem ser classificadas levando em consideração os meios de elevação, tais como: talhas, guinchos, guindastes, correias transportadoras, hélices transportadoras e instalações pneumáticas e hidráulicas de transporte^{9,10}.

Estes equipamentos são fabricados em grande variedade de modelos, existindo diversos fatores técnicos a serem observados para a sua seleção, dentre eles, podemos destacar, a direção e a distância do percurso a ser vencido¹¹. Para garantir o desempenho dos equipamentos de transporte e elevação, o respectivo dimensionamento deve seguir normas e critérios que estabeleçam as condições fundamentais que o permitam atender ao trabalho a ser executado. A escolha da norma ou critério a ser adotado pode influenciar em todas as características do equipamento afetando diretamente as condições de segurança e os custos do projeto¹².

O dimensionamento de equipamentos para levantamento e movimentação de cargas está atrelado às definições presentes na NBR 8400, que tem por objetivo fixar as diretrizes básicas para o cálculo de partes estruturais e componentes mecânicos de tais dispositivos, definindo também as classes de utilização, os casos de solicitações, as condições de uso e os critérios de fatores de segurança a serem adotados no dimensionamento. Tal norma traz critérios para classificação de cada dispositivo o que permite estabelecer valores de referência que possibilitarão, por exemplo, determinar o fator de segurança a ser adotado no projeto. As estruturas são classificadas em diversos grupos, conforme os serviços que irão executar, essa classificação é de fundamental importância, pois a definição das solicitações a serem aplicadas no projeto está diretamente ligada a essa informação¹³.

Tabela 1. Razão de deslocamentos admissíveis conforme NBR 8800

Vigas de rolamento	Proporção
Deslocamento vertical para pontes rolantes com capacidade nominal inferior a 200 kN	L/600
Deslocamento vertical para pontes rolantes com capacidade nominal igual ou superior a 200 kN, exceto pontes siderúrgicas	L/800
Deslocamento vertical para pontes rolantes siderúrgicas com capacidade nominal igual ou superior a 200 kN	L/1000

Por sua vez, o dimensionamento de qualquer estrutura de aço está ainda condicionado às orientações contidas na NBR8800, esta tem como escopo principal estabelecer, com base no método dos estados-limites, os requisitos básicos que devem ser obedecidos no projeto à temperatura ambiente de estruturas de aço. Esta NBR estabelece diversas condições de dimensionamento de estruturas. Em seu anexo B, a norma descreve as majorações de cargas nominais para a execução de cálculos teóricos a serem aplicados no dimensionamento. Já no anexo C desta, estão descritos os deslocamentos máximos admissíveis em função do vão livre do projeto. A Figura 1 mostra a proporção dos deslocamentos aplicáveis a cada tipo de sollicitação de

projetos com estruturas em aço. Tal norma ainda orienta a majoração das cargas atuantes nos equipamentos de acordo com sua utilização e acionamento. Para talhas e equipamentos leves, a NBR indica uma majoração de 20%^{14,15}.

Para problemas simples estruturais de engenharia, é possível determinar um método de cálculo que permita, por exemplo, calcular as reações de apoio e momentos solicitados na estrutura. A Figura 2 ilustra os passos envolvidos na análise estrutural em um sistema submetido à flexão, mostrando ainda uma sequência lógica para a solução do problema que é descrita em função das equações de equilíbrio para o sistema¹².

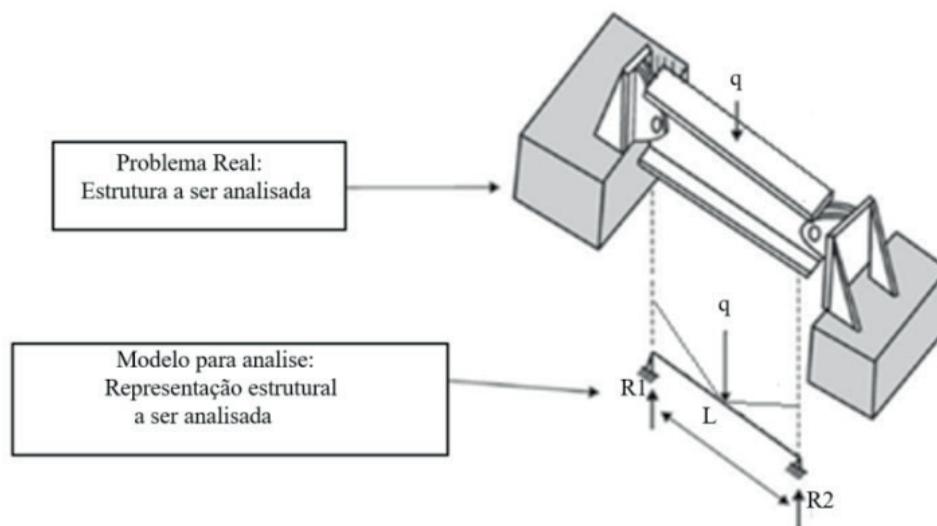


Figura 1. Análise de flexão em uma viga biapoiada

A partir das informações obtidas pela análise do modelo apresentado na Figura 2, podemos determinar as reações de apoio, o momento fletor, a força cortante e o deslocamento em relação ao eixo x para o sistema, o que nos possibilitará compreender as sollicitações requeridas a esta estrutura¹⁶.

Para se determinar a equação de equilíbrio para o sistema, podem-se adotar as informações contidas, Equação 1, e para determinar a equação do momento atuante no sistema, podemos utilizar os dados apresentados na Equação 2¹⁷.

$$\begin{aligned} \sum \text{Forças} &= 0 \\ \sum F_y &= 0 \\ \sum R1 + R2 - q \cdot L &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Como as forças atuantes nesse exemplo referem-se ao eixo y, pode-se desconsiderar o somatório das forças no eixo x, uma vez que esse somatório será igual a 0.

$$\begin{aligned} \sum \text{Momentos} &= 0 \\ \sum R1 \cdot L &= q \cdot L \cdot (L/2) \end{aligned} \quad (2)$$

Para a determinação das reações de apoio, em R1 e R2, deve-se considerar que a distribuição de cargas está igualmente dividida entre os dois apoios, logo a força exercida será igual para os dois apoios, como mostra a Equação 3¹⁷.

$$\begin{aligned} R1 &= q \cdot \left(\frac{L}{2}\right) \\ R2 &= q \cdot \left(\frac{L}{2}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

Tendo em vista a Equação 4, que apresenta as informações matemáticas para a determinação do momento fletor máximo para força solicitante pontual a que a estrutura é submetida, e ainda tomando como base a Figura 3 que apresenta graficamente o tal efeito aplicado a estrutura.

$$M = \left(q \cdot \frac{L}{4}\right) \quad (4)$$

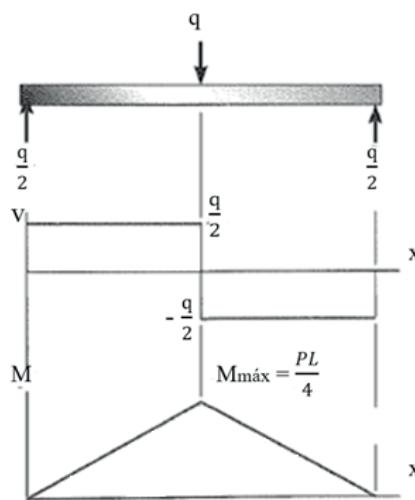


Figura 2. Diagrama para determinação do momento fletor

No dimensionamento de vigas e eixos, as aplicações de cálculos teóricos seguem a mesma lógica descritiva, porém além dos cálculos mostrados anteriormente, faz-se necessário proceder com a determinação do módulo de resistência à flexão a ser aplicado à viga. Esta grandeza é determinada pela razão entre o momento máximo e a tensão de flexão admissível, sendo o primeiro valor calculado e o segundo, uma característica intrínseca do material. A Equação 5 mostra esta relação¹⁸.

$$S_{req} = \frac{M_{max}}{\sigma_{adm}} \quad (5)$$

A solução apresentada para esse problema é o produto do tratamento matemático clássico, baseado em equações que descrevem o equilíbrio da estrutura. Quando se fala de estruturas mais complexas, o uso de tais técnicas se torna inviável, uma vez que sua formulação se torna trabalhosa e infrutífera. Em casos em que seja preciso resolver um problema de análise de uma estrutura de maior complexidade, a utilização do MEF é recomendada^{17,19}.

Para a aplicação de tal método, é necessário seguir algumas fases, são elas: fase de pré-processamento, processamento e pós-processamento. A primeira fase a

ser realizada, pré-processamento, consiste em discretizar o contínuo, dividindo a estrutura em partes distintas e conectadas entre si em pontos denominados nós do modelo. Cada uma dessas partes recebe o nome de elemento finito e a interconexão por meio dos nós ao longo de toda a estrutura forma o que é denominado malha. A precisão do método depende da quantidade de nós e elementos, do tamanho e tipo dos elementos presentes na malha. À medida que o tamanho dos elementos finitos tende a zero, o número de nós tende a infinito, e a solução obtida converge para a solução exata do problema, sendo que a quantidade de nós e elementos vão variar conforme a geometria da situação a ser analisada e da qualidade do resultado esperado. A Figura 3 mostra diversos tipos de geometria de elementos finitos, a escolha da melhor geometria e quantidade de nós a ser adotado na simulação depende exclusivamente da complexidade e geometria da estrutura em estudo^{20,21}.

A síntese desse processo pode ser observada na Figura 4, que exemplifica uma placa com um furo em seu centro e a construção da malha que servirá como base para as análises a serem realizadas aplicando MEF²².

Para a próxima fase dos cálculos de aplicação do MEF, o processamento, é indispensável definir a geometria do elemento finito e distribuí-lo ao longo da estrutura de forma a representar a estrutura física proposta formando assim uma malha²².

Ainda para o processamento, devem-se determinar as condições de contorno, que são as condições iniciais de fixação e as solicitações atuantes. Portanto, cada tipo de aplicação, as condições de contorno deverão ser aplicadas de forma a se aproximar das situações reais às quais a estrutura será solicitada. Assim, quanto mais próxima for essa relação, mais claros e precisos serão os resultados apresentados na última fase da aplicação do MEF à análise dos resultados¹⁷.

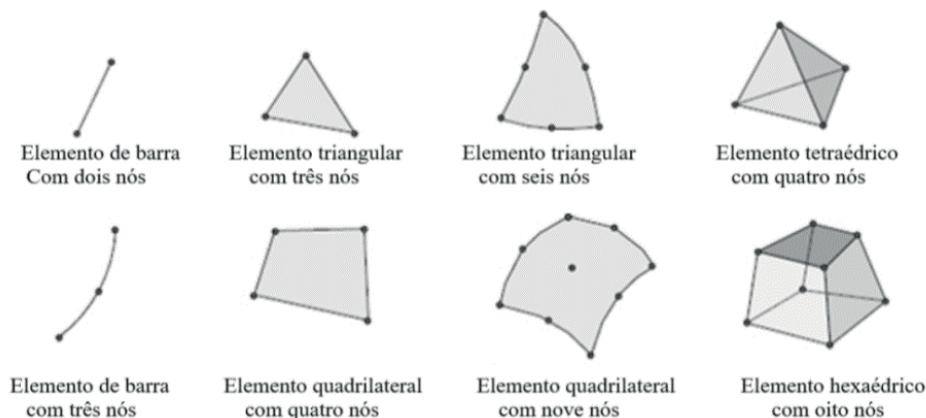


Figura 3. Geometrias diversas para elementos finitos

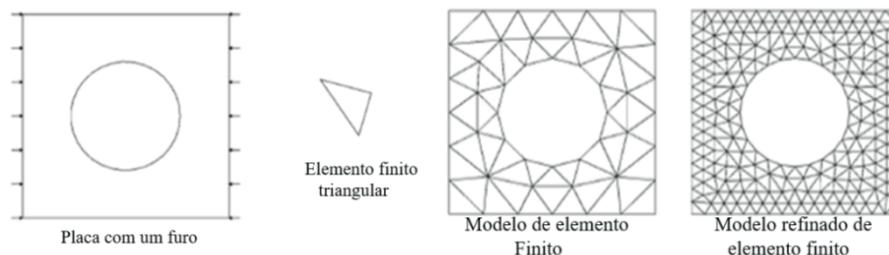


Figura 4. Representação do método de formação de malha MEF

A resolução de problemas estruturais, por elementos finitos, toma como referência a álgebra matricial. As matrizes podem ser vistas como Tabelas retangulares de elementos em que cada entrada depende de dois índices designativos, nos quais operações matemáticas específicas podem ser aplicadas. O primeiro índice indica em que linha está o elemento e o segundo índice indica em que coluna está o elemento. A exemplo disto, considera-se uma mola com uma de suas extremidades engastada e em sua outra extremidade lhe é aplicada uma força de tração, conforme a Figura 5¹⁹.

Nesse exemplo, a rigidez da mola é contabilizada por meio da relação força-deslocamento para a mola, medindo no ponto de aplicação da força. Quando se analisa um elemento finito, a ideia é a mesma, porém os diversos componentes de rigidez estão relacionados aos componentes de força de deslocamento presentes^{17,18}.

Ao analisar a Figura 6, fica perceptível a existência de um elemento de rigidez. Porém, ao se aplicar a mesma analogia em uma viga, por exemplo, pode-se perceber a presença de diversos elementos de rigidez, tais como, a rigidez axial, rigidez a flexão, rigidez à torção e ao cisalhamento. Obviamente a análise matricial de uma viga será proporcionalmente mais complexa do que a análise de uma simples mola. Para sistemas complexos, o número de elementos de rigidez se torna elevadíssimo e a forma mais simples de analisá-lo será com o auxílio de sistema computacional. Para tal, deve-se transformar esses elementos de rigidez em matrizes de rigidez que poderão ser aplicadas ao sistema em análises computacionais^{17,21}.

Para exemplificar a obtenção de uma matriz de rigidez equivalente, será usado como exemplo uma barra de espessura constante e comprimento L inicial definido. Seu módulo de elasticidade, representado por E , também foi definido e, para o exemplo, deseja-se saber qual é o valor da deformação em vários pontos ao longo do comprimento da barra. A Figura 6 mostra um esquema representativo para esse sistema.

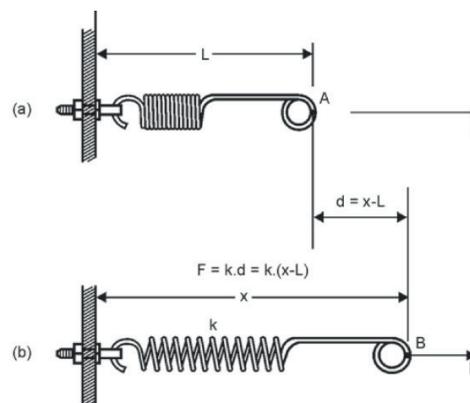


Figura 5. Força de tração aplicada a uma mola engastada

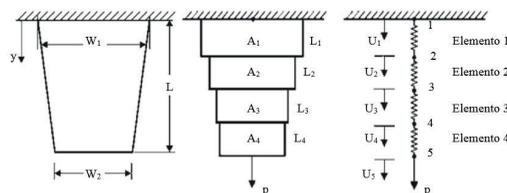


Figura 6. Exemplo de discretização de uma barra

A fim de possibilitar a descrição da matriz de rigidez para esta barra, tendo em vista simplificar sua geometria, o comprimento L será dividido em quatro partes proporcionais e de igual comprimento e no centro de cada uma dessas partes foi colocado um nó ligado a um elemento mola. Visando determinar a matriz de rigidez equivalente para o sistema, cada parte da barra foi substituída por um elemento mola representando um diagrama de corpo livre, em que o deslocamento é representado por U e a rigidez característica de cada elemento é representada por k , conforme apresentado na Figura 6.

Para o diagrama de corpo livre, apresentado na Figura 7, pode-se atribuir um sistema de equações, observando que cada elemento, para estar em equilíbrio, deve ter seu somatório de forças atuantes igual a zero. Essas condições dão margem para a elaboração das equações apresentadas na Equação 6²².

$$\begin{aligned}
 \text{Nó 1: } & R_1 - k_1 (u_2 - u_1) = 0 \\
 \text{Nó 2: } & k_1 (u_2 - u_1) - k_2 (u_3 - u_2) = 0 \\
 \text{Nó 3: } & k_2 (u_3 - u_2) - k_2 (u_4 - u_3) = 0 \\
 \text{Nó 4: } & k_3 (u_4 - u_3) - k_2 (u_5 - u_4) = 0 \\
 \text{Nó 5: } & k_4 (u_5 - u_4) - P = 0
 \end{aligned} \quad (6)$$

Para o sistema, são apresentadas cinco equações de equilíbrio e seis incógnitas que são os deslocamentos nodais U1 a U5 e a reação R. Entre os métodos matemáticos passíveis de aplicação para solucionar o sistema de equações, o de matrizes se apresenta como uma opção viável. Reorganizando os dados obtidos, tem-se a Matriz 1, em que é possível observar a matriz de rigidez equivalente (2), as reações de apoio (1), os deslocamentos (3) e ainda as cargas aplicadas (4). Posteriormente, dadas as tratativas algébricas pertinentes, será possível determinar as deformações solicitadas para o exemplo, conforme a Equação 7²².

$$\begin{pmatrix} -R_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & -k_1 & 0 & 0 & 0 \\ -k_1 & k_1 + k_2 & -k_2 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & k_2 + k_3 & -k_3 & 0 \\ 0 & 0 & -k_3 & k_3 + k_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -k_4 & -k_4 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ P \end{pmatrix} \quad (7)$$

Pode-se então perceber que as relações entre as cargas nodais e as condições de contorno, exibidas na equação, podem ser representadas de uma forma geral pela Equação 8 cujo significado respectivo é: {Vetores de reações} = [Matriz de rigidez] x {Vetor de deslocamento} - {Vetor de carga}. Essa generalização pode ser aplicada a diversos sistemas de geometria simples em que o elemento mola irá representar a rigidez do elemento. Outro exemplo é apresentado na Figura 9, em que uma geometria solicitada axialmente por uma força F é substituída por um conjunto de elementos mola, a fim de ser possível determinar sua deformação em diversos pontos^{18,22}.

$$\{R\} = [K]\{u\} - \{F\} \quad (8)$$

Para cada tipo de análise, pode-se abrir mão de diversas formas de elementos finitos. A escolha desses elementos está diretamente ligada ao tipo de estrutura a ser analisada, são

exemplos desses elementos: elementos treliça, elementos viga, elementos bidimensionais e elementos tridimensionais^{19,21}. O trato matemático manual se faz desnecessário durante o uso de um software específico, porém reconhecer as condições matemáticas adotadas por tais sistemas se torna de importância crucial, sabendo-se que esses fundamentos serão refletidos na fase de análise de resultados.

Logicamente, os elementos finitos não são em sua maioria simplórios quanto o elemento mola, como dito anteriormente, existem geometrias adequadas mais diversas situações em que o grau de liberdade do elemento representará o deslocamento real da estrutura em seus diversos sentidos. A Figura 8 apresenta alguns exemplos com seus graus de liberdade e sua indicação de utilização.

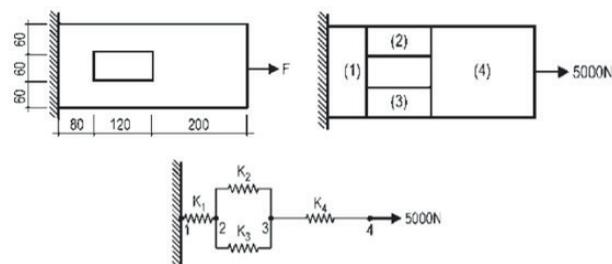


Figura 7. Discretização de um modelo de chapa

Elementos bidimensionais 2-D			Aplicação
3 nós 1º ordem 6GL	6 nós 2º ordem 12GL	9 nós 3º ordem 18GL	Análise de estruturas Formadas por chapas, Superfícies de Espessuras muitas Vezes menor que as Demais dimensões
4 nós 1º ordem 8GL	8 nós 2º ordem 12GL	12 nós 3º ordem 18GL	

Figura 8. Exemplos de elementos finitos bidimensionais

Para a determinação da geometria a ser analisada, faz-se necessário proceder com os cálculos de dimensionamento da viga que será utilizada no projeto dessa. Esse dimensionamento é de extrema importância, pois, a escolha da viga a ser utilizada irá refletir diretamente na escolha do procedimento a ser utilizado no MEF. Vigas são elementos estruturais projetados para suportar cargas aplicadas perpendicularmente a seus eixos longitudinais. É conveniente imaginar que uma viga seja formada por

um número infinito de fibras longitudinais, sendo que cada fibra age independentemente das demais fibras. A Figura 9 mostra uma representação didática de uma viga apoiada^{18,23}.

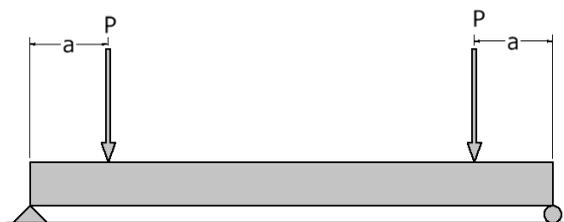


Figura 9. Exemplo de viga apoiada

Devido às cargas perpendiculares, normalmente aplicadas às vigas, elas desenvolvem uma força de cisalhamento interna e um momento fletor que, em geral, variam de ponto a ponto ao longo da viga. Algumas vigas ainda podem estar sujeitas a uma força axial interna, todavia os efeitos dessa força costumam ser desprezados no projeto, visto que, em geral, a tensão axial é muito menor do que as de tensões desenvolvidas por cisalhamento e flexão. Quando se escolhe uma viga para resistir a ambas as tensões de cisalhamento e flexão diz-se que ela foi projetada com base na resistência²⁴.

No dimensionamento de uma viga, com base na resistência, é exigido que as tensões de flexão e de cisalhamento atuantes na viga não ultrapassem aquelas admissíveis para o material empregado na fabricação da viga. Se o vão livre da viga for relativamente longo, é orientado ao profissional que o dimensionamento seja realizado primeiramente com base na flexão e posteriormente na resistência ao cisalhamento, para o cálculo do S_{req} (módulo de resistência a flexão) será utilizada a Equação, na qual o M (Momento máximo) será determinado no diagrama de momento da viga e a σ_{adm} (Tensão admissível) será determinada pelas especificações técnicas do fabricante²⁴.

$$S_{req} = \frac{M_{max}}{\sigma_{adm}} \quad (9)$$

Para ser possível a utilização da Equação 9, é preciso determinar os diagramas de força cortante e de momento

fletor, encontrando os valores a serem aplicados para o dimensionamento da estrutura em estudo. A definição dessas grandezas deve seguir os mesmos passos do exemplo apresentado na Figura 4, e com tais resultados em mãos, é possível determinar o módulo de resistência à flexão exigido para determinada aplicação²⁴.

Com base no resultado obtido, podem-se consultar Tabelas de diversos fabricantes de vigas, a fim de definir qual será a mais adequada ao projeto. Para a seleção da viga, devem-se consultar as Tabelas de referência dos fabricantes, observando a compatibilidade do módulo de resistência, calculado com o valor fornecido pelo fabricante. E ainda, deve-se levar em conta um segundo fator, o peso da viga por metro linear. Para a escolha da viga, observa-se a nomenclatura dela, uma viga W460 x 60 tem uma altura de 460 mm e 60 kg por metro.

A Tabela 2 mostra um exemplo de tabela de vigas de perfil I, suas especificações dimensionais e propriedades mecânicas a serem comparadas com os valores obtidos por meio de cálculos matemáticos.

Tabela 2. Tabela de referência para Viga W

PERFIS I e H (PADRÃO "W")										
Pol.	BITOLA mm x kg/m	EIXO X-X	Massa	d	bf	ESPESSURA		h	d'	Área
		W x	Linear			tw	tf			
		cm ²	kg/m	mm	mm	mm	mm	mm	mm	cm ²
	W 150 x 13,0	85,8	13	148	100	4,3	4,9	138	118	16,6
	W 150 x 18,0	122,8	18	153	102	5,8	7,1	139	119	23,4
	W 150 x 22,5 (H)	161,7	22,5	152	152	5,8	6,6	139	119	29
	W 150 x 24,0	173	24	160	102	6,6	10,3	139	115	31,5
	W 150 x 29,8 (H)	221,5	29,8	157	153	6,6	9,3	138	118	38,5
6"	W 150 x 37,1 (H)	277	37,1	162	154	8,1	11,6	139	119	47,8

d – altura externa do perfil; bf – largura da aba; tw – espessura da alma; tf – espessura da aba; h – altura interna do perfil; d' – altura livre da alma; Wx – módulo de resistência à flexão.

Métodos

Para efetuar o dimensionamento do comprimento da viga a ser utilizada no pórtico móvel, foram tomadas como base as medidas do local onde esse será utilizado. Para tal, foram analisadas as plantas baixas do laboratório de Manutenção Industrial da FATEC SENAI Roberto Mange, situada em Anápolis - GO. No pórtico móvel, será utilizada uma talha mecânica de

acionamento manual da marca KOCH, com número de série 4788, utilizada para elevação de até 3 metros de altura e com capacidade máxima de 2 Ton ou 20 kN.

O dimensionamento teórico da viga foi realizado, utilizando-se cálculos, a fim de determinar o módulo de resistência à flexão, momento máximo e a tensão admissível para a viga. Para tanto, foi considerado o parâmetro de capacidade máxima da talha, seguindo orientações das normas NBR 8400 e NBR 8800 que indicam os fatores de segurança a serem adotados em projetos de estruturas metálicas.

A viga perfil I a ser utilizada, foi selecionada por consultas a tabelas de fornecedores, mediante comparações entre o valor do módulo de resistência à flexão calculado e o informado pelo fabricante nos catálogos. Tendo as informações dos perfis a serem testados, executaram-se os desenhos das vigas perfis I utilizando o software Autodesk Inventor® 2015, para tal as dimensões foram retiradas do catálogo de perfis da Gerdal²⁵. Os arquivos eletrônicos dos desenhos foram salvos nas extensões .STEP e .IGS a fim de possibilitar a intercambiabilidade entre as plataformas CAD.

As simulações foram executadas no software ANSYS®, nestas, foram aplicadas a ferramenta Static Strutural que permitiu a análise da viga a ser submetidas a esforços mecânicos. Seguindo as diretrizes do

software, os desenhos com as geometrias dos perfis foram importados para o diretório de arquivos, possibilitando a simulação, a criação da malha a ser aplicada, a determinação dos pontos de engastamento e as cargas aplicadas à viga. Nesta etapa da simulação, foi necessário proceder à criação do material ASTM A572 Grau 50 na biblioteca do ANSYS®. Para isso, foi necessária a coleta de dados em diversas plataformas e literaturas, buscando informações de propriedades mecânicas e físico-químicas do material que influenciariam diretamente os dados dos ensaios, conforme metodologia ^{26, 27, 28,29}. Para esse projeto, foram gerados pós-simulação, relatórios com a deflexão sofrida pela viga. Foram realizadas duas simulações, primeiro, executou-se a simulação com a viga W150 x 13 e, posteriormente, realizou-se a simulação com o perfil W150 x18, buscando comparabilidade entre os resultados obtidos.

A fim de se comparar as informações de deflexão máxima com os dados do relatório, foram analisadas as tolerâncias de deflexão indicadas na NBR8800, valor calculado, utilizando-se as informações constantes na Figura 3.

A síntese do método para a seleção da viga a ser utilizada no pórtico móvel pode ser observada na Figura 10, que representa o fluxograma do processo.

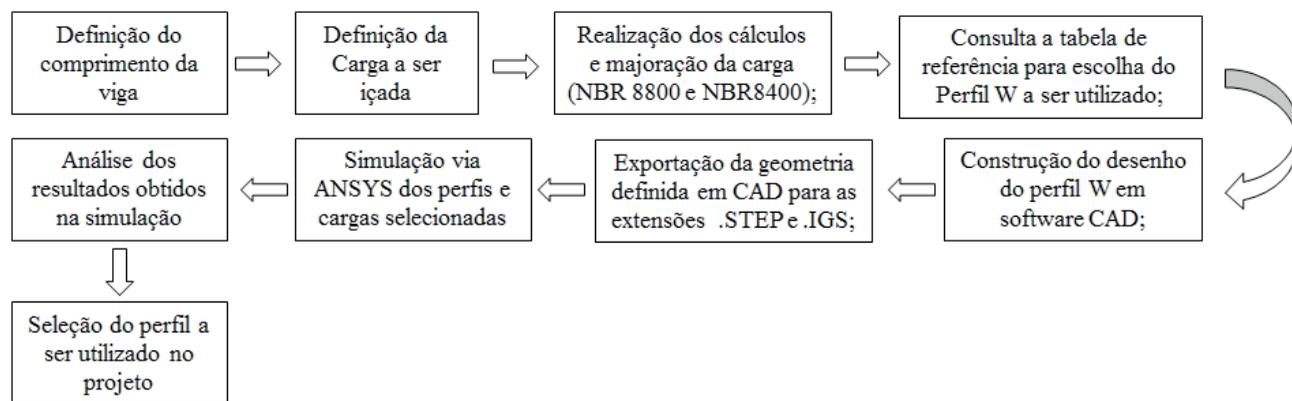


Figura 10. Fluxograma do método utilizado

Resultados e Discussão

A carga a ser içada pelo pórtico móvel será de 20kN, definidos pela capacidade da talha mecânica disponível na empresa, porém para a realização das simulações computacionais, foi utilizado um valor de 24kN valor 20% maior que o nominal. Essa majoração foi realizada seguindo as orientações contidas na Tabela B 4.3 da NBR8800. A Equação 4 foi utilizada para a determinação do momento máximo a que a viga será submetida resultando num valor M_{max} de 24 kN possibilitando encontrar, utilizando a Equação 5, o módulo de resistência à flexão com valor de S_{req} de $83,5 \times 10^3 \text{ cm}^3$. Este valor foi utilizado para consulta na Tabela 2, em que o valor do módulo de resistência foi comparado com os dados ali disponíveis. Os valores do módulo de resistência à flexão para os perfis W150 x 13 e W150 x 18 indicados na tabela são respectivamente de $85,8 \text{ cm}^3$ e $122,8 \text{ cm}^3$. Com base na figura, foram definidos dois perfis que atenderam ao S_{req} , os perfis W150 x 13 e W150 x 18 que foram desenhadas no software Inventor e posteriormente exportadas para o software ANSYS, isso possibilitou a simulação via elementos finitos.

O processo de simulação via elementos finitos gerou para o perfil W150 x 13 uma malha automática com

elementos triangulares inconstantes gerando 2131 nós e 1117 elementos, indicando um valor de deslocamento máximo de 6,0337 mm durante a aplicação da carga de 24 kN. Neste perfil, é possível observar que os deslocamentos indicados aumentam proporcionalmente ao passo que se aproximam do centro da viga, o que confirma os cálculos teóricos que apontam o maior momento neste local. A Figura 13 mostra um comparativo do estado inicial da viga e do deslocamento nela, apresentado durante a simulação. Neste ponto, é importante ressaltar que, para fins didáticos, as figuras tiveram o deslocamento ampliado em duas vezes, a fim de facilitar a visualização dos resultados. Estas figuras mostram ainda duas etiquetas que indicam os pontos de máximo e mínimo deslocamento.

Já para o perfil W150 x 18, o processo de simulação gerou uma malha automática com elementos triangulares inconstantes com 2068 nós e 1082 elementos indicando um deslocamento de 4,3502 mm, observando que, como no perfil analisado anteriormente, os valores do deslocamento aumentam gradativamente quanto mais próximos do centro da viga. A Figura 14 apresenta os valores de deslocamento ao longo da viga os valores estão apresentados em níveis de cores, sendo que vermelho é o nível como maior deslocamento e azul indica o menor deslocamento.

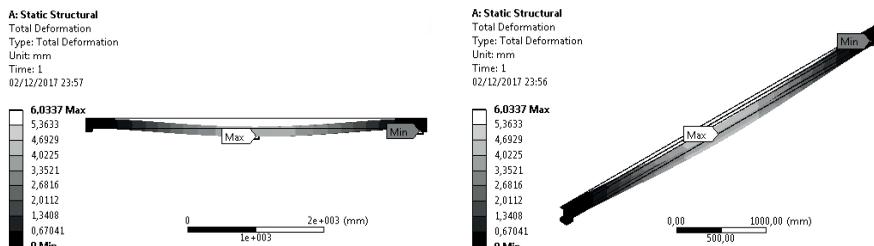


Figura 13. Deslocamento apresentados na simulação (ampliação visual 2.5x) Perfil W150 x 13

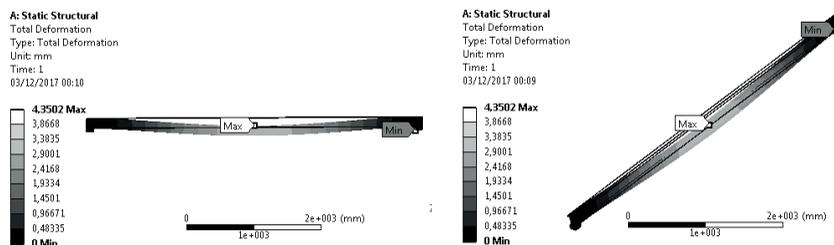


Figura 12. Deslocamento apresentados na simulação (ampliação visual 2x) – Perfil W150 x 18

Os valores para os deslocamentos encontrados estão representados na Tabela 3 que mostra os níveis de deslocamento e os valores correspondentes para cada nível.

Tabela 3. Deslocamentos observados nas simulações dos perfis

Nível	Deslocamento W150 x 13	Deslocamento W150 x 18
1	6,0337	4,3502
2	5,3633	3,8668
3	4,6929	3,3835
4	4,0225	2,9001
5	3,3521	2,4168
6	2,6816	1,9334
7	2,0112	1,4501
8	1,3408	0,9667
9	0,6704	0,4833
10	0	0

Observando os dados do Gráfico 1, que representa uma comparação dos valores de deslocamento obtidos nas simulações, é possível perceber que os dois perfis não ultrapassam o valor do deslocamento admissível indicado na NBR8800 de 8 mm. Assim, torna-se possível a escolha de qualquer um dos perfis para serem aplicados no pórtico móvel, uma vez que o maior deslocamento constatado nas simulações computacionais indicou um deslocamento de 6,0337 mm, abaixo do deslocamento máximo admissível na norma.

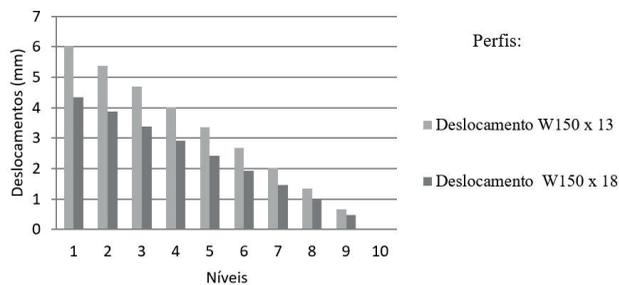


Gráfico 1. Comparações dos deslocamentos observados nos perfis analisados

Como os dois perfis atenderam ao requisito de resistência à flexão, esses podem ser aplicados no pórtico móvel, de maneira que, com esse requisito atendido, o critério de peso linear deve ser adotado como critério de escolha, bem como o perfil W150 x 13 tem menor peso linear, este pode ser utilizado, pois atende aos requisitos mecânicos e estruturais¹⁸.

Considerações Finais

Com base nos ensaios e comparações realizados pode-se constatar que a utilização de softwares com base em elementos finitos possibilita uma diminuição do tempo gasto no desenvolvimento de projetos, por facilitar a conferência de dados teóricos obtidos no dimensionamento convencional. O uso de normas regulamentadoras para o desenvolvimento de projetos mecânicos torna-se imprescindível, uma vez que as diretrizes ali contidas determinam as condições de aplicação e dimensionamento de projetos. O método de elementos finitos pode ser utilizado na validação de cálculos teóricos, sendo extremamente versátil no dimensionamento de estruturas mecânicas, tendo seu uso facilitado por plataformas acessíveis e intuitivas. A aplicação do método de elementos finitos propicia a diminuição de custos relativos aos materiais empregados no projeto, possibilitando a escolha do perfil com menor peso linear comprovando ainda a eficiência em sua aplicação.

Referências

1. Neumann, Clóvis. Gestão de sistemas de produção e operações: produtividade, lucratividade e competitividade. Elsevier Brasil, **2013**. 256 p.
2. Toregiani, Mário Vinícius. Otimização de perfil estrutural quanto ao carregamento de flambagem e frequência natural. **2012**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
3. Francisco, Beatriz Martins. Simulação no processo de injeção utilizando o software moldflow. **2016**. Faculdade de tecnologia de Sorocaba.
4. Alves, Phillippe Daniel. Estratégia global-local aplicada ao Método dos Elementos Finitos Generalizados. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, **2012**.
5. Silva, João Paulo Moreira da et al. Os métodos de equilíbrio limite e dos elementos finitos na análise de estabilidade de taludes. **2012**.

Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

6. Campos, Sandro Neves. Desenvolvimento de programa em linguagem Matlab® para cálculo pelo método de elementos finitos. **2014**. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
7. Maciel, Denise Rabelo et al. Simulação de impacto de projéteis de arma de fogo com diferentes calibres no osso temporal= caracterização biomecânica pelo método de elementos finitos. **2016**. Universidade Estadual de Campinas.
8. Rudenko, N. Máquinas de Elevação e Transporte. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, Editora S.A. Tradutor: João Plaza. **1976**.
9. Costa, Luís do Rosário. Máquinas de Elevação e Transporte. São Luís: If – Maranhão, **2012**. 189 p.
10. Brasil, Haroldo Vinagre. Máquinas de Levantamento. Rio de Janeiro: Guanabara, **1985**. 234 p.
11. Costa, Gilberto Thiago de Paula; da Silva, Felipe Santos. Projeto de graduação II. Universidade Federal Fluminense. **2013**
12. Alves Filho, Avelino. Elementos Finitos: A base da tecnologia CAE. 6. ed. São Paulo: Erica, **2016**. 321 p.
13. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8400: Cálculo de equipamento para levantamento e movimentação de cargas. 1 ed. Rio de Janeiro: Abnt - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **1984**. 108 p.
14. Fakury, Ricardo Hallal. Sobre a revisão da norma brasileira de projeto de estruturas de aço e estruturas mistas de aço e concreto, a NBR 8800. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v60n2/v60n02a05.pdf>>. Acesso em: 20 set. **2017**.
15. ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8800: Projeto de estruturas de aço e de estruturas mistas de aço e concreto de edifícios. 2. Ed. Rio de Janeiro: Abnt - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **2008**. 237 p.
16. Beer, Ferdinand P. et al. Estática e Mecânica dos Materiais. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, **2013**. 732 p. Tradução: Antônio Eustáquio de Melo Pertence.
17. Azevedo, Alvaro Ferreira Alves. Método dos Elementos Finitos. Cidade do Porto - Portugal: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, **2003**. 258 p.
18. Hibbeler, Russel Charles. Resistência dos Materiais. 7. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2010**. 659 p. Tradução: Arlete Simille Marques
19. Lipschutz, Seymour; LIPSON, Marc. Álgebra Linear. Porto Alegre: Bookman, **2011**. 431p. Tradução Claus Ivo Doering.
20. Fialho, Arivelton Bustamente. COSMOS: Plataforma CAE do SolidWorks 2008. São Paulo: Erica, **2008**. 353 p.
21. Sousa, Remo Magalhães de. O método de Elementos Finitos: Aplicados ao problema de Condução de Calor. Belém: Nicae, **2003**. 40 p.
22. Fish, Jacob; Belytschko, Ted. Um primeiro Curso em Elementos Finitos. Rio de Janeiro: LTC, **2009**. 263 p. Tradução: Nicolau Nassar Koury e Luiz Machado.
23. Nash, William A.; Potter, Merle C.. Resistência dos Materiais. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, **2014**. 199 p. Tradução: Walter Libardi.
24. AÇOS GLOBO LTDA (São Paulo). Perfis I e H (perfil W). São Paulo: Aços Globo Ltda, 2017. 2 p. Disponível em: <<http://www.acosglobo.com.br/tabelas.html>>. Acesso em: 17 maio **2017**.
25. Skylight Estruturas Metálicas, Publicações técnicas, Perfis Gerdau Açominas Aplicados como Estacas Metálicas em Fundações Profundas. Catálogo 2015. Disponível em: <<http://www.skylightestruturas.com.br/downloads/manual-estacas-metalicas.pdf>>. Acesso em: 20 de set. de **2017**.
26. Standard, American Association State Highway And Transportation Officials. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel. 2008. Disponível em: <<http://www.steelemotion.com/DropBox/ASTM.A572.pdf>>. Acesso em: 20 set. **2017**.
27. Referência: LCC, Matweb (Org.). Material Property Data. 2017. Source for Materials Information. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=9ced5dc901c54bd1aef19403d0385d7f&ckck=1>>. Acesso em: 21 set. **2017**.
28. Leão, Marcelo; ARAGÃO, Moniz de. Estruturas Metálicas: Dimensionamento Segundo a NBR-8800:2008. 2013. Disponível em: http://transportes.ime.br/~moniz/metálica/estruturas_metalicas_2013_1.pdf>. Acesso em: 20 set. **2017**.
29. Makeitfrom. ASTM A572 Grade 50 (S 355 GP) HSLA Steel. Disponível em: <<https://www.makeitfrom.com/material-properties/ASTM-A572-Grade-50-S-355-GP-HSLA-Steel>>. Acesso em: 20 set. **2017**.

Diego F. Vieira^{1*}, Rogério C.
Coelho¹, Márcio J. Dias¹, Almiro M.
S. Neto² & Wesley A. Fontes²

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 Departamento de Metalmeccânica, Cursos de Tecnologia em Manutenção Industrial, FATEC SENAI Roberto Mange, Av. Engenheiro Roberto Mange, nº239, Bairro Jundiá, CEP 75113-630, Anápolis GO

*E-mail: engenharia.diegofreire@gmail.com

Avaliação de Perfis Compostos Formados a Frio com o Método de Elementos Finitos

Vítor S. Menezes, Márcio J. Dias, Adriano R. Silva, Jaques J. L. Silva & Cláudia G. O. Santos

A utilização de elementos finitos em estruturas possibilita economia e bom desempenho dos arranjos estruturais. O objetivo deste estudo foi determinar o valor da carga resistente à flambagem e seu respectivo modo de falha numa seção composta por dois perfis formados a frio. A modelagem foi construída a partir da releitura de um prévio ensaio experimental de outro autor. A malha dos modelos foi construída, utilizando-se um software de análise numérica, no qual os autovalores foram obtidos com auxílio das ferramentas estática estrutural e de flambagem. Foi observado que os resultados numéricos estiveram acima dos experimentais, como é conhecido na literatura.

Palavras-chave: *análise de flambagem; autovalor; seções caixa.*

The use of finite elements in structures allows savings and good performance of structural arrangements. The objective of this study was to determine the value of the load resistant to buckling and its failure mode in a section composed of two cold formed profiles. The modeling was constructed from the re-reading of a previous experimental essay by another author. The mesh of the models was constructed using a numerical analysis software, where the eigenvalues were obtained with the aid of structural and buckling static tools. It was observed that the numerical results were above the experimental ones, as is known in the literature.

Keywords: *buckling; Eigenvalue; Built-up sections.*

Introdução

A utilização de elementos finitos em estruturas metálicas, constituídas por perfis compostos, formadas a frio, possibilita a economia aliada ao bom desempenho dos elementos nos arranjos estruturais, os quais tendem a se tornar cada vez mais leves, bem como atendem critérios de segurança estabelecidos por norma. Entretanto, a previsão da sua carga máxima de resistência se torna uma atividade complexa por estes apresentarem falha por flexão, torção, flexotorcional, distorção ou flambagem local.¹

Segundo Nam-Ho Kim², na análise de estruturas, a seleção de um modelo discreto para os corpos e hipóteses simplificadas que possam contemplar todas as suas características é fundamental para o bom desempenho do produto final.

As especificações da American Iron Institute (AISI), e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), no que diz respeito aos perfis formados a frio, utilizados de forma simples ou composta, foram atualizadas recentemente. No entanto, até o presente momento, poucos estudos foram realizados na área de seções compostas, das quais existe maior complexidade no estudo das suas deformações, assim afirma Jessica Whittle.³

Segundo Carvalho⁴, “Seção composta é aquela formada por dois ou mais perfis unidos entre si por meio de uma ligação contínua, solda ou travejamento de quadro, que trabalhem como um só perfil.” Tal seção em estruturas é largamente utilizada por possuir flambagem local minimizada, conduzindo a estruturas com um menor peso por área construída.

No presente artigo, será analisada numericamente uma seção composta por dois perfis U enrijecidos em forma de caixa, conforme a Figura 1. O modelo será submetido a uma compressão centrada, considerando o elemento do tipo casca em sua modelagem. A análise será realizada com auxílio de um software de análise numérica e então determinado o seu autovalor, o qual, na prática, traduz-se como a carga crítica de resistência a flambagem.⁵

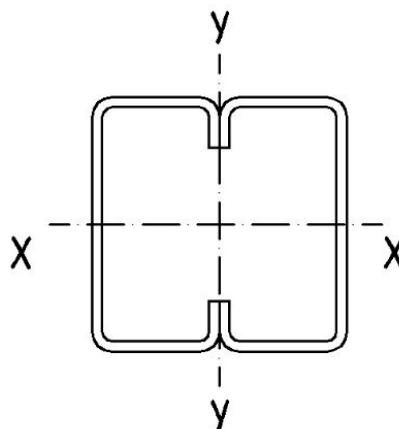


Figura 1. Seção caixa.

Após as análises realizadas, serão comparados os resultados com dados de outro estudo experimental, com a finalidade de apontar a eficiência da análise numérica nessas condições, visto que a análise computacional é meramente uma modelagem matemática de um fenômeno, como afirma Jacob Fish.⁶

Referencial Teórico

SEÇÕES COMPOSTAS

Seções compostas são fabricadas a partir da união de um ou mais perfis formados a frio, por meio de soldagem intermitente ou intercalada, de modo a se obterem componentes estruturais mais resistentes e leves. Este tipo de seção é largamente utilizado na construção devido seu baixo custo, favoravelmente, em regiões onde o salário por hora dos soldadores é baixo, fazendo com que seu emprego se torne atrativo, quando comparado com outros locais.⁷

As vantagens de se utilizar a combinação de perfis já são bem conhecidos na indústria da construção, sendo as seções caixa favoráveis ao aumento do comprimento destravado e da carga resistente, quando comparados aos mesmos componentes de forma simples. Neste tipo de seção, destaca-se também a boa rigidez à torção (eliminando travamentos), menor área exposta, (reduzindo a área de pintura) e menor área de estagnação de líquidos ou

detritos (reduzindo a possibilidade de corrosão) oferecendo soluções econômicas.⁸

Para Carvalho⁴, os perfis compostos são largamente utilizados no Brasil, principalmente em estruturas leves, visto a sua eficiência mecânica, além de possibilitar a execução de estruturas de menor consumo de aço. Tais estruturas podem ser empregadas em coberturas, fachadas, mezaninos, *pipe racks* de pequeno porte e dentre outras aplicações. No entanto, o mesmo autor comenta que, se utilizados de maneira inadequada, estes podem trazer problemas.

Tendo em vista tal questão, no dimensionamento destes componentes sendo comprimidos, considerações devem ser dadas nos estados limites, dependendo da configuração de construção da seção, espessura do material, comprimento destravado entre as extremidades e forma de apoio. Estes estados limites podem ser alcançados por flexão, torção, flexotorcional, distorção ou flambagem local, conforme é demonstrado na Figura 2.⁹

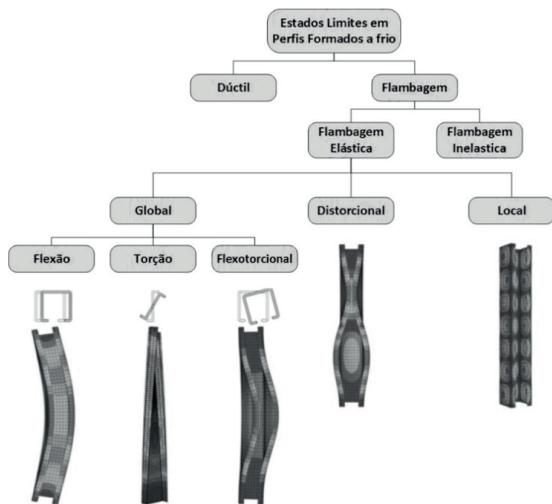


Figura 2. Modos de falha.

FLAMBAGEM DE BARRAS

Basicamente, o conceito de flambagem em componentes comprimidos delgados ideais está diretamente relacionado com a ideia de estabilidade e instabilidade. Compreende-se como estável a condição em que um corpo, após submetido a

carregamento axial inferior ao seu carregamento crítico, $P < P_{cr}$, permanece em sua configuração original.¹⁰

Segundo Russell Hibbeler¹¹, qualquer carga adicional à carga crítica P_{cr} provocará flambagem no corpo, portanto uma deflexão lateral, conforme a Figura 3.

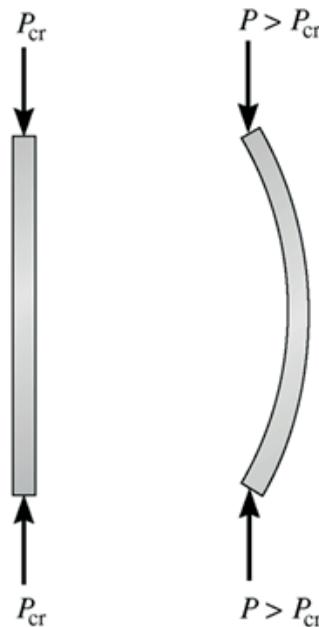


Figura 3. Flambagem de corpos.

Para determinar o menor valor da carga crítica de flambagem global de uma barra apoiada por pinos, semelhante à ilustração anterior, o mesmo autor demonstra analiticamente em seu livro que a carga crítica pode ser determinada com auxílio da equação 1, também conhecida como fórmula clássica de Euler.

$$P_{cr} = \frac{\pi EI}{L^2} \quad (1)$$

Sendo P_{cr} a carga crítica, E o módulo de elasticidade, I o momento de inércia da seção e L o comprimento da barra destravada.

Tratando-se de um elemento formado a frio composto, a carga de flambagem pode ser prevista analiticamente com base na norma NBR 14762¹². Tal norma classifica o tipo

de perfil estudado como simétrico e estabelece que a força axial de flambagem global elástica N_e é o menor valor dentre os obtidos com as Equações 2, 3 e 4.

$$N_{ex} = \frac{\pi^2 EI_x}{(K_x L_x)^2} \quad (2)$$

$$N_{ey} = \frac{\pi^2 EI_y}{(K_y L_y)^2} \quad (3)$$

$$N_{ez} = \frac{1}{r_0^2} \left[\frac{\pi^2 E C_w}{(K_z L_z)^2} \right] + GJ \quad (4)$$

Em que, N_{ex} , N_{ey} , N_{ez} representam as cargas de flambagem elástica em relação ao eixo X, Y e Z; E equivale ao módulo de elasticidade; I o momento de inércia da seção; K L o comprimento efetivo de flambagem global por flexão em relação aos eixos X, Y e Z ; G representa o módulo de elasticidade transversal; J a constante de torção da seção e r_0 é o raio de giração polar da seção bruta em relação ao centro de torção dado pela Equação 5:

$$r_0 = [r_x^2 + r_y^2 + x_0^2 + y_0^2]^{0.5} \quad (5)$$

Na última equação, r_x e r_y são os raios de giração da seção bruta em relação aos eixos principais de inércia x e y; x_0 e y_0 são as distâncias do centro de torção ao centroide, na direção dos eixos principais x e y.

ELEMENTOS FINITOS

O método de elementos finitos teve sua origem na área de mecânica estrutural e foi, posteriormente, estendido a outras áreas da mecânica dos sólidos e outros campos. Hoje, é reconhecido como uma ferramenta poderosa para resolver equações diferenciais parciais e integrodiferenciais, das quais discretização de diversos problemas de engenharia.²

O mesmo autor afirma ainda que sua popularização se deve principalmente à sua versatilidade em resolver problemas práticos com pouco treinamento e domínio de conceitos básicos de resistência dos materiais. Entretanto, na discretização do problema físico em elementos, para que o comportamento desse seja analisado matematicamente, devem ser considerados alguns parâmetros como, unidade, tipo de elemento, controle da malha, propriedades do

material, condições de contorno do modelo e tipo de análise, linear ou não linear.

Os elementos do tipo casca, inicialmente, eram utilizados para representar eficientemente chapas finas ou placas, em superfícies planas e curvas. Este elemento modela a estrutura como um plano bidimensional com a espessura do corpo. Em sua formulação inicial, estes elementos incluem efeitos de cisalhamento transversal, tração e compressão, contidos no plano da estrutura, como visto na Figura 4. No entanto, efeitos de flexão estão fora do plano da estrutura.

Tal elemento se comporta particularmente bem para estruturas de paredes finas, nas quais a flexão e as forças no plano da estrutura são importantes. No entanto, similarmente ao elemento de viga, esse elemento não pode prever variação de tensões ao longo da espessura devido ao carregamento local.²

O mesmo autor afirma que esse tipo de elemento pode ser considerado como elemento de viga em duas direções coordenadas, sendo o número de elementos maior que o de viga. Entretanto, essa quantidade ainda é inferior a do tipo sólido, largamente utilizada em casos semelhantes.

Em concordância, o autor Avelino A. Filho¹³ argumenta que a montagem da matriz de rigidez do elemento de casca segue a mesma montagem da matriz de rigidez do elemento viga. Em suma, o autor argumenta que na montagem da matriz de rigidez do elemento casca, esta contém os termos da matriz de rigidez de estado plano de tensões e a matriz de rigidez do elemento placa, tratado como a montagem de matrizes independentes, sendo essa formulação facilmente vista na Figura 4.

No caso de uma estrutura que está sob ação de cargas compressivas, esta poderá apresentar deslocamentos laterais perpendiculares à direção da carga, semelhante à seção analisada na Figura 5. Neste sentido, Avelino A. Filho⁵, afirma que matriz de rigidez geométrica leva em conta a interação entre força axial no elemento e deslocamentos de deflexão

Segundo o mesmo autor, para essa situação, a matriz de rigidez geométrica permite serem considerados os efeitos da instabilidade elástica, sendo desenvolvida uma nova matriz de rigidez a partir da matriz básica de flexão.

$$\{F\} = ([K] + [K_G]) \cdot \{\Delta\} = 0 \quad (7)$$

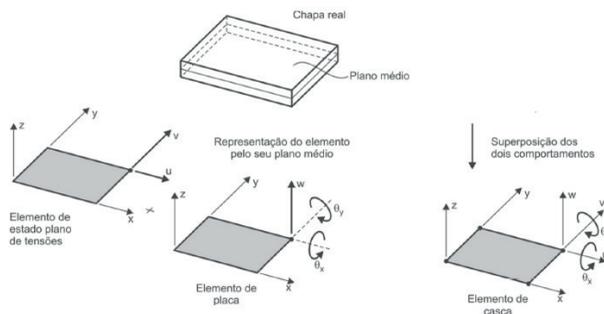


Figura 4. Elemento tipo casca.

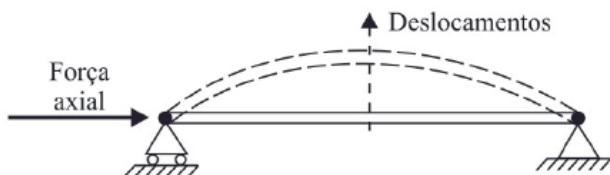


Figura 5. Instabilidade da viga

A equação 6 representa a matriz de rigidez corrigida na forma incremental, sendo as equações de equilíbrio válidas para um incremento de carga $\{F\}$ e o correspondente deslocamento $\{\Delta\}$, sendo $\{K_G\}$ avaliado no estado corrente da estrutura.

$$\{F\} = [k + k_G] \cdot \{\Delta\} \quad (6)$$

A partir desta, observamos que, à medida que a estrutura é carregada, sua rigidez é atualizada para permitir o cálculo adequado dos deslocamentos.

No caso em que ocorre instabilidade da estrutura, os deslocamentos $\{\Delta\}$ crescem rapidamente na direção transversal, havendo pouco incremento de carga, como mostrado na Figura 5. Para ser estabelecida a condição de instabilidade do corpo, na qual ocorrerão os deslocamentos transversais, este pode ser definido como o valor no qual o incremento de carga $\{F\}$ será nulo.

É então formulada a condição de instabilidade da estrutura definido pela Equação 7.

Como $\{\Delta\}$ é não nulo, a equação de equilíbrio só pode ser satisfeita se a matriz e rigidez $[K] + [K_G]$ for singular. A matriz de rigidez geométrica $[K_G]$ está relacionada às forças internas, decorrentes do carregamento da estrutura, sendo a condição de instabilidade em um dado estágio deste carregamento. Analisando a matriz $[K_G]$, é definida uma carga de referência montada na matriz. A carga que produziria a instabilidade, seria multiplicada por λ .

Expressando matematicamente o vetor das cargas em relação à carga de referência, é obtido:

$$\{F\} = \lambda \cdot \{F_0\} \quad (8)$$

Então a matriz de rigidez geométrica é representada por:

$$[K_G] = \lambda \cdot [K_{G,0}] \quad (9)$$

Em que $[K_{G,0}]$ é a matriz de rigidez geométrica computacional no nível de carga expressa por $\{F_0\}$, assim:

$$\det(K + \lambda \cdot K_G(F_x)) = 0 \quad (10)$$

A solução matemática deste problema é formalmente semelhante ao tipo de problema que é resolvido no estudo da análise dinâmica, e é conhecido como problema de autovalor, m que são calculados os valores por intermédio da solução de um polinômio característico.

$$[K + \lambda_i \cdot K_G(F_x)] \cdot \Phi_i = 0 \quad (11)$$

Nesta, K representa a matriz de rigidez elástica, λ_i o autovalor, K_G a matriz de rigidez geométrica em função de F_x , Φ_i o vetor que define o modo segundo o qual a estrutura instabiliza, ou seja, o modo de “flambar”.

Tendo como base esses conhecimentos, é estabelecida a condição de instabilidade da estrutura, impondo a esta tal condição matemática em que não ocorram incrementos de carga sem aumento de deslocamento.

O programa computacional é formado por elementos finitos de múltiplos propósitos, o qual pode ser usado para resolver várias classes de análises de engenharia. As possíveis análises do software incluem habilidade para resolver análises estrutural estática e dinâmica; problemas de transferência de calor transientes e de estado permanente; problemas de autovalores de flambagem e modo-frequência; análise magnética estática ou variado no tempo; vários tipos de aplicações em campo e junção em campo. O programa contém recursos especiais que permitem a inclusão na solução de não-linearidades ou efeitos secundários, como plasticidade, grandes deformações, hiperelasticidade, contato, fluência, encruamento, dependência de temperatura, material anisotrópico e radiação.

Materiais e Métodos

SEÇÃO COMPOSTA

Apartir da compreensão da sua aplicação e dos seus estados limites, realizamos uma análise numérica com a finalidade de facilitar o seu emprego e melhorar a sua aplicação. Neste enejo, torna-se necessário conceber um modelo a ser analisado. Para que possamos calibrar os resultados e indicar sua potencialidade de aplicação, repetimos o mesmo modelo testado experimentalmente pela autora Jessica Whittle³ nos laboratórios de engenharia estrutural da Universidade de Oklahoma, nos Estados Unidos.

Em seus testes experimentais, foram investigadas mais de 150 seções submetidas à compressão centrada, considerando uma de suas extremidades engastada. Dentre seus resultados, foi determinada a máxima carga de flambagem para uma variedade de membros alterando sua configuração de construção.

Na construção das seção composta foram utilizados dois perfis enrijecidos com as dimensões apresentadas na Figura 6.

Como forma de união entre os perfis, foram utilizadas soldas intercaladas sendo as extremidades superior e inferior das seções unidas por uma soldas com 50,8 mm de comprimento. As demais uniões tiveram comprimento 25,4mm, conforme os modelos da Figura 7.

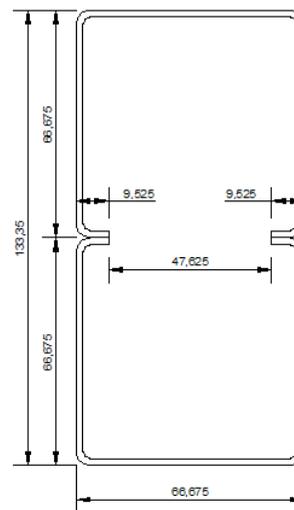


Figura 6. Seção caixa.

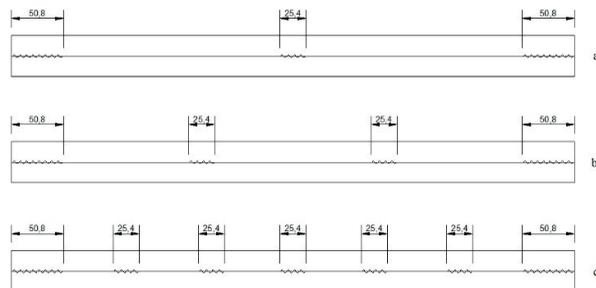


Figura 7. Modelos analisados. a) DW1, b) DW2, c) DW5

MODELAGEM NUMÉRICA

Um modelo tridimensional da seção composta foi desenvolvido com auxílio do software de análise numérica, para a análise de autovalor. Primeiramente, foi desenvolvido um modelo geométrico em um software CAD (Computer Aided Design), importado para a ferramenta estática estrutural, como ilustra na Figura 8. Neste, foram definidas as propriedades do aço de aplicação estrutural, com módulo de elasticidade $E = 2.000 \text{ GPa}$, limite de resistência $F_y = 250 \text{ MPa}$, e tensão de ruptura $F_u = 460 \text{ MPa}$. O material da análise foi tratado como perfeitamente elástico e isotrópico.



Figura 8. Modelo numérico analisado.

Na Figura 8, é apresentada a forma como as restrições e cargas foram consideradas no modelo. A extremidade A foi considerada do tipo articulada, ou seja, livre ao movimento somente na direção do seu comprimento, enquanto as rotações nos seus eixos foram consideradas nulas, buscando, assim, repetir de forma fiel o ensaio experimental. Ainda nesta extremidade, representada pela letra C, foi aplicada uma carga de compressão de 1KN, na direção do seu comprimento, sendo esta perfeitamente centrada. Na extremidade B, o modelo foi considerado engastado em todos seus eixos, da mesma forma considerado no experimento.

Em seguida, foi gerada a malha com auxílio da ferramenta de modelagem interna do software, adotando o elemento SHELL 282, como apresentado na Figura 9 e Figura 10. A malha dos modelos considera elementos com tamanho uniforme mínimo de 2mm e máximo de 4mm, taxa de crescimento de 1,8 e conservando o meio do nó. Essa metodologia foi adotada com a finalidade de obtermos elementos no formato quadrilátero, pois sua matriz de rigidez jacobiana ser diagonal e constante.², conduzindo a uma solução mais eficiente.

As quantidades de nós e elementos nos modelos são apresentados na Tabela 1.

Para a união dos corpos, foram consideradas chapas com o mesmo comprimento da solda nas extremidades e no meio, empregando o elementos do tipo SHELL 282. O contato entre os perfis e as chapas foi do tipo colada, considerando os parâmetros de união controlado pelo programa. A região de contato entre as seções foi livre para o deslizamento, não considerando variações nessa.

Na análise, não foram consideradas imperfeições geométricas dos perfis, o empenamento, efeito térmico da soldagem, de materiais e acréscimo de resistência

nas regiões de dobra, decorrentes da fabricação, sendo tal metodologia definida linear em sua modelagem.

Em seguida, os resultados obtidos desta primeira análise foram direcionados para a ferramenta Linear Buckling, m que foram obtidos os modos de falha naturais do corpo e suas respectivas cargas de flambagem.

Tabela 1. Quantidade de nós por modelo.

Modelo	Nós	Elementos
DW1	157.022	51.606
DW2	157.168	51.642
DW5	157.606	51.750



Figura 9. Vista frontal da malha do modelo.

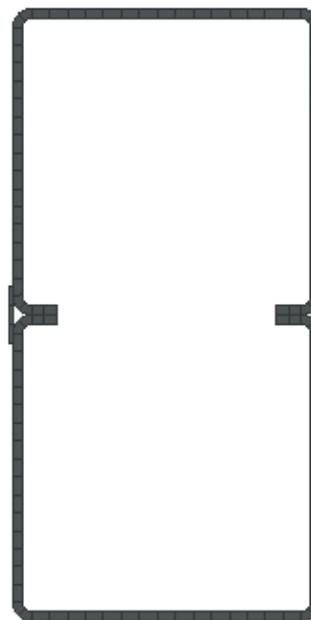


Figura 10. Vista lateral da malha do modelo.

Resultados

Neste estudo de caso, as cargas resistentes dos modelos avaliados pela análise numérica foram expressas pelos autovalores, dados em quilonewtons (KN), e o seu respectivo modo de falha.

Dentre os diversos modos de falha encontrados, é adotado o primeiro modo como resultado característico, por este apresentar a menor carga resistente dentre os resultados obtidos. Curiosamente, nas análises de vibrações naturais de corpos ou estruturas, também é adotado como modo característico de vibração o primeiro modo, dentre os diversos possíveis de serem encontrados.

Os resultados dos autovalores são apresentados na Tabela 2, na qual são relacionados os corpos, suas cargas resistentes e seus respectivos modos de falha.

Tabela 2. Carga crítica e modos de falha.

Modelo	Carga (KN)	Modo
DW1	266,88	distorcional
DW2	275,56	distorcional
DW5	276,91	distorcional

Na Figura 11, é apresentado o primeiro modelo DW1, em que é realizada somente uma solda intermediária. Observa-se que a região central das seções enrijecidas, local onde é realizada a união, apresentou maiores deformações, sendo essa região de possíveis falhas. As demais regiões, em tons tendendo ao azul, apresentaram pouca ou nenhuma deformação. O resultado do primeiro autovalor encontrado ficou em 266,88 KN, enquanto o resultado experimental obteve média de 225,8 KN. Neste, o resultado ficou 18,19% acima do valor possivelmente real para essa situação.

Na Figura 12, é apresentado o resultado do segundo modelo analisado DW2, construído de forma semelhante ao anterior, reduzindo-se o espaçamento da soldagem intermediária em meio as barras. Também é observado que a região central das seções enrijecidas, local onde foi realizado a união das barras, apresentou as maiores deformações. O resultado do primeiro autovalor encontrado ficou em 275,56 KN, enquanto o resultado experimental apresentou média de

229,1 KN. Neste, o resultado ficou 20,27% acima do valor possivelmente real para essa situação.

Na Figura 13, é apresentado o terceiro modelo DW5, as seções enrijecidas foram ligadas de forma mais eficiente que as anteriores, sendo estas unidas por cinco soldas intercaladas. Semelhante às outras, essa também apresentou as maiores deformações na região central das seções enrijecidas, sendo esta a possível região de falha do conjunto. Esta análise apresentou resistência a compressão de 276,91KN, valor bem próximo ao anterior DW2. Nesta condição, o ensaio experimental obteve o média a valores de 240,2 KN de resistência. É observado então que, a análise numérica ficou 15,28% acima do média de valores encontrados experimentalmente.

A Figura 11 apresenta o primeiro autovalor, obtido na análise de autovalor da seção caixa DW1, em que são identificadas as regiões de maiores deformações, consideradas regiões críticas de flambagem.

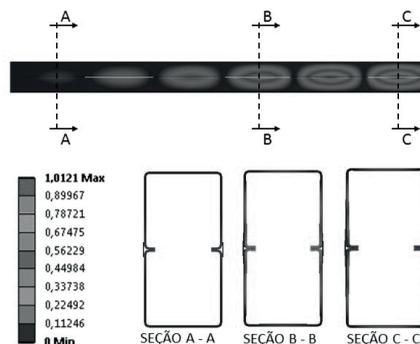


Figura 11. Modo de falha N° 1 do modelo DW1.

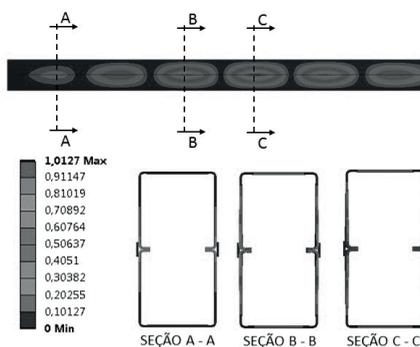


Figura 12. Modo de falha N° 1 do modelo DW2.

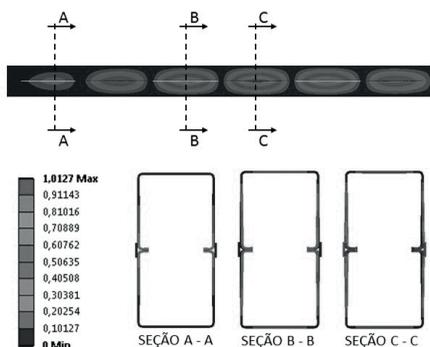


Figura 13. Modo de falha Nº 1 do modelo DW5.

Conclusões

Dentre as vantagens da utilização do software de análise numérica, a fácil interpretação dos resultados apresentados por seus relatórios de cálculos e gráficos auxiliou-nos nesta etapa final deste estudo, em que foi realizada a leitura e a análise direta dos valores e dos modelos resultates.

Com os resultados obtidos numericamente, observamos que esses apresentaram valores superiores aos encontrados experimentalmente. A menor diferença entre as análises numéricas e experimentais ficou em 15,28% e a maior em 20,27%, demonstrando que o método numérico nestas condições pode conduzir a uma estrutura subdimensionada, sendo desfavorável a segurança e estando contrário às recomendações da NBR 14762¹².

Referências

1. Piyawat, Krisda; RAMSEYER, Chris; KANG, Thomas H. K. Development of an axial load capacity equation for doubly symmetric built-up cold-formed sections. *Jornal de Engenharia Estrutural, ASCE* v. 139, n 12, p. 1-13, **2013**.
2. Kim, Nan-Ho; SANKAR, Bhavani V. Introdução à Análise e ao Projeto de Elementos Finitos. Tradução e revisão técnica Amir Elias Abdalla Kurban. Rio de Janeiro: LTC, **2011**.
3. Whittle, Jessica; RAMSEYER, Chris. Buckling capacities of axially loaded, cold-formed, built-up C-channels. *Thin-Walled Structures, Jornal de Estruturas de paredes finas* v. 47, n 2, p. 190-201, **2009**.
4. Carvalho, Paulo R. M.; GRIGOLETTI, Gladimir; TAMAGNA, Alberto; ITURRIOZ, Ignacio. Curso Básico de Perfis de Aço Formados a Frio. 2. ed. Porto Alegre: dos autores, **2006**.
5. Filho, Avelino A. Elementos Finitos: a base da tecnologia CAE: análise não linear. 1 ed. São Paulo: Érica, **2012**.
6. FISH, Jacob. Um primeiro curso de Elementos Finitos. Tradução: Ricardo Nicolau Nassar Koury e Luiz Machado. Rio de Janeiro: Ltc, **2009**.
7. Reyes, Wilson; GUZMÁN, Andrés. Evaluation of the slenderness ratio in built-up cold- formed box sections. *Jornal de pesquisa da construção em aço* v. 67, n 6, p. 929-935, **2011**.
8. Silva, Edson L.; PIERIN, Igor; SILVA, Valdir P. Estruturas compostas por perfis formados a frio: Dimensionamento pelo método das larguras efetivas e aplicação conforme ABNT NBR 14762:2010 e ABNT NBR 6355:2012. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil / CBCA, 2014. Disponível em: <<http://www.cbca-acobrasil.org.br/site/publicacoes-manuais.php>>. Acessado em: 07 jun. **2018**.
9. Yu, Wei-wen. Cold-formed steel design. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, **2000**.
10. Gere, James M. Mecânica dos materiais. Tradução Luiz Fernando de Castro Paiva. Revisão Técnica Marcio Lucio Bittencourt. 7 ed. São Paulo: Cengage Learning, **2009**.
11. Hibbeler, Russell C. Resistência dos materiais. 7 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2010**.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14762: Dimensionamento de estruturas de aço constituídas por perfis formados a frio. Rio de Janeiro, **2010**.
13. Filho, Avelino A. Elementos Finitos: a base da tecnologia CAE. 6. ed. São Paulo: Érica, **2013**.

Vítor S. Menezes*, Márcio J. Dias,
Adriano R. Silva, Jaques J. L. Silva &
Cláudia G. O. Santos

Centro Universitário de Anápolis –
UniEVANGÉLICA, Av, Universitária, km 3,5 Centro
Universitário, Anápolis – Goiás – Brasil.

*E-mail: vitormenezes15@gmail.com

Utilização de Simulações pelo Método Monte Carlo para Avaliação dos Índices de Confiabilidade num Sistema Fictício de Geração de Energia

Márcio J. Dias, Murillo V. Santos, Hélio S. Queiroz, Jorge M. A. Costa, Rosemberg F. N. Rodrigues, Lorena F. de Souza, Sonimar R. M. Dias & Vítor S. Menezes

As energias renováveis são geradas por meio de recursos naturais, ou seja, para que haja sua produção deve-se causar o menor impacto ambiental possível, sendo as mais conhecidas: hidráulica, biomassa, solar, eólica, geotérmica e maremotriz. No Brasil, devido à enorme quantidade de rios, a maior parte da energia elétrica disponível é produzida pelas grandes usinas hidrelétricas, mas atualmente, a fim de apresentar solução para demanda energética do país, vem crescendo bastante a produção de energia elétrica por meio da biomassa, da irradiância solar e pela força dos ventos. No entanto, as injeções dessas energias produzidas pelas “micros” usinas geradoras podem ocasionar incertezas probabilísticas ao sistema de distribuição e transmissão. O objetivo deste trabalho é avaliar a confiabilidade de um sistema fictício de geração de energia, por meio da implementação da simulação do Método Monte Carlo.

Palavras Chave: *LOLE ; LOLP; EENS.*

As renewable energies are generated through natural resources, that is, because their production is more dangerous, being better known: hydraulics, biomass, solar, wind, geothermal and tidal energy. In Brazil, the large number of rivers, solar energy is large and hydroelectric, but nowadays, solar energy, solar irradiation and wind energy. However, the injections of the energies produced by the micros can generate the probabilities of the distribution and transmission system. The objective of this work is to guarantee the power generation system, through the implementation of the Monte Carlo method simulation.

Keywords: *LOLE; LOLP; EENS.*

Introdução

Energia elétrica é uma forma de energia baseada na geração de diferenças de potencial elétrico entre dois pontos, que permitem estabelecer uma corrente elétrica entre ambos.² É uma das formas de energia mais utilizadas atualmente devido à facilidade do transporte, baixos índices de perdas, durante os processos de conversões. A energia elétrica é obtida por fontes não renováveis (carvão, óleo combustível, gás e outros), por fontes renováveis (hidráulica, biomassa, solar, eólica, geotérmica, maremotriz e hidrogênio), e ainda por combustíveis nucleares radioativos, como por exemplo, – urânio.¹¹

No Brasil, devido à enorme quantidade de rios, a maior parte da energia elétrica disponível é produzida pelas grandes usinas hidrelétricas. Essa forma de se produzir energia é considerada como fontes renováveis, pois as águas utilizadas para girar as turbinas são desenvolvidas ao meio ambiente. No entanto, existe grande impacto ambiental ocasionado pelo represamento dessas águas¹

Além da intenção de diminuir impacto ambiental, causado pelo represamento das águas, atualmente, tem-se investido em outras formas de geração como: solar, eólica e biomassa, pois a produção de energia por meio de hidrelétricas não está sendo suficiente para atender à demanda do mercado brasileiro.¹²

A produção de energia solar e eólica vem sendo desenvolvida em grande escala nas regiões litorâneas nordestinas, onde os ventos alcançam grandes velocidades (período do inverno) e há presença de alta irradiância solar (período da primavera). Ainda, por se complementar uma com a outra, haja visto que os ventos são mais intensos durante a noite e, logicamente, a irradiância solar ocorre durante o dia.^{12, 13}

O problema é que a injeção dessas energias produzidas pelas “micros” usinas geradoras podem ocasionar incertezas probabilísticas ao sistema de distribuição e transmissão das concessionárias.^{5,7,8}

Quando ocorre a injeção de outras fontes de energia no sistema de distribuição, é preciso que se conheçam as incertezas probabilísticas para garantir a confiabilidade no

sistema, e uma das formas de calcular essas incertezas é a simulação pelo Método Monte Carlo.¹⁰

O método Monte Carlo (MMC) é qualquer método de uma classe de métodos estatísticos que se baseiam em amostragens aleatórias massivas para obter resultados numéricos, isto é, repetindo sucessivas simulações um elevado número de vezes, para se calcular probabilidades heurísticamente, tal como se, de fato, se registrassem os resultados reais em jogos de casino (daí o nome). Este tipo de método é utilizado em simulações estocásticas com diversas aplicações em áreas como a física, a matemática, a biologia e outras ciências.⁶

O Método de Monte Carlo é a designação geral para a simulação estocástica, usando números aleatórios, a partir de qualquer distribuição de probabilidade para avaliar de forma numérica um modelo matemático que permita estimar o comportamento de um sistema ou um processo que envolve variáveis estocásticas. A principal vantagem da Simulação de Monte Carlo é que esta oferece uma solução robusta e eficiente para avaliação dos sistemas. A simulação de Monte-Carlo utilizada é não-sequencial, pois os números aleatórios gerados não formam uma sequência para definir outras variáveis.⁴

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a confiabilidade de um sistema fictício de geração, por meio da implementação da Simulação de Monte Carlo. O sistema fictício de geração da companhia energética é composto por: - (a) geração firme: 2 (duas) usinas térmica a gás de 30 MW (G1 e G2) e 1(uma) usina térmica a óleo combustível de 20 MW (G3); – (b) fontes renováveis: 1 (um) parque eólico de 4 MW e 1 (uma) usina fotovoltaica de 7 MW.

Material e Métodos

Os dados utilizados neste artigo são provenientes de um trabalho realizado na disciplina de Tópicos em Sistemas de Energia Elétrica, do programa de pós-graduação (mestrado e doutorado) da Universidade Federal de Goiás – Escola de Engenharia Elétrica, Mecânica e de Computação.

Para tanto, foram considerados sistema de geração fictício de uma companhia elétrica compostos por:

a. **geração firme** – 2 (duas) usinas térmicas a gás (G1 e G2) com produção de 30 MW, e 1 (uma) usina térmica a óleo combustível (G3), com produção de 20 MW. Os modelos probabilísticos de confiabilidade estão apresentados na Tabela 1.

b. **geração com fontes renováveis:** – 1 (um) parque eólico com capacidade nominal de 4MW e 1 (uma) usina fotovoltaica com capacidade nominal de 7 MW. Os dados para simulação das cargas de energias renováveis foram extraídos do site Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Para geração eólica, foram utilizados dados da velocidade do vento do município de Touros - Rio Grande do Norte, e para geração da fotovoltaica foram consideradas as irradiâncias solares de Florianópolis - capital do estado de Santa Catarina, entre os dias 15/09 a 22/09/2017. Para as simulações, foi utilizado o software MATLAB R2014b9, e foram levadas em consideração as seguintes posições.

- Redução dos vetores irradiação solar: eliminação de números negativos e nulos, pois esses números correspondem à geração nos horários entre 23 as 9 horas, ou seja, não há efeitos de irradiação solar. Também, foram eliminados valores negativos e nulos referente à velocidade do vento, ou seja, valores insuficientes para geração de energia eólica.
- Ainda, para as variáveis velocidades do vento e as irradiâncias solares foram realizados os testes de Kolmogorov–Smirnov, a 1% de probabilidade, e os dados foram ajustados pela função WEIBUL. Sendo assim, foram geradas as Funções de Distribuições Acumuladas (FDP) e para cada um dos vetores foram gerados os gráficos das funções: densidade de probabilidade, de probabilidade acumulada e probabilidade acumulada inversa.

O valor médio da velocidade dos ventos foi inferior a 10 m/s. No entanto, foi conseguido ajuste os dados a 1% de

probabilidade. As curvas de distribuição de probabilidade foram normalizadas de forma a manter o comportamento da variável aleatório, e considerando uma escala de valores maior que a real para tornar possível a produção de energia e o dimensionamento adequando dos recursos disponíveis.

Tabela 1. Modelos probabilístico de confiabilidade das unidades geradoras firme.

		Tempo para saída		Tempo para restauração		
		α	β	α	β	
G1	Weibull	0.311	0.648	Lognorm	-3.633	
G2						1.438
G3						

A potência elétrica gerada em Watts da turbina eólica foi calculada convertendo os valores das velocidades do vento em potência elétrica por meio da equação 1. ¹⁴

$$P = \frac{1}{2} \eta C_p \gamma (\pi R^2) v^3 \quad (1)$$

Em que: η é a eficiência do gerador; C_p representa o coeficiente aerodinâmico de potência do rotor; γ é a massa específica do ar; R é o raio do rotor da turbina em metros; v é a velocidade dos ventos em m/s².

Foram calculados e gerados os gráficos da FDP da potência gerada dos geradores eólicos com os dados reais. A partir dela, foram obtidos a FDP (novamente a 1% de probabilidade e ajustes pela função Weibull) e normalizada usando os valores de potência máxima alcançada nas melhores condições de vento. Logo, os dados obtidos foram usados na Simulação Monte Carlo, levando em consideração o valor da capacidade nominal da usina eólica para determinar o cenário de geração.

Para cálculo da modelagem probabilística de geradora fotovoltaica, foi considerada a irradiância solar (W/m²), e a eficiência de conversão de 18% das células fotovoltaicas sobre a potência injetada na rede da unidade geradora, calculada pela Equação nº 2.

$$P = \frac{18}{100} GA \quad (2)$$

Em que: G é a irradiância solar; A é a área total das células fotovoltaicas.

ORDEM DE DESPACHO PARA CÁLCULO DOS ÍNDICES DE CONFIABILIDADE

Foram despachadas, primeiro, as usinas que utilizam recursos renováveis. Foram assumidos que os componentes elétricos dessas usinas são 100% confiáveis, ou seja, tem FOR=0. Logo, foram despachadas as usinas térmicas (G1, G2 e G3). Para tanto, foi levada em conta a disponibilidade das máquinas pertencentes a cada usina. Observação: Para a modelagem da demanda do sistema, foi considerado um único patamar de carga possível, correspondente ao cenário de demanda máxima de 50 MW.

SIMULAÇÃO MÉTODO MONTE CARLO - SMMC

A SMMC foi do tipo sequencial, com período de análise e critério de parada igual a um ano (8760 hs). Os índices de confiabilidade do sistema que foram obtidos através da simulação correspondem a: LOLE – expectativa de perda de carga, LOLP – probabilidade de perda e EENS – expectativa de perda de energia.

Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta o resumo descritivo das variáveis em estudo: velocidade do vento (município de Mossoró – RN) e irradiação solar (Florianópolis – SC), nos intervalos dos dias 07/07/2017 a 15/07/2017.

Tabela 2. Resumo descritivos das velocidades do vento e irradiância solar

Variáveis	Maior	Menor	Média	Desvio padrão
Velocidade do Vento m/s	13,7	1,9	7,55	2,65
Irradiação W/m ²	857,22	1,4056	312,8	275,95

Pode-se ser observado que a média da velocidade do vento no município de Touros, no período estudado, foi de 7,55 m/s. Logo, de acordo com Martins⁸, esse valor médio encontrado inviabiliza a instalação de uma unidade geradora baseada em energia eólica na região, já que a maioria dos geradores eólicos atuais é projetada para entregar potência nominal com velocidades do vento a partir de 10m/s. No entanto, após realizar os testes de Kolmogorov–Smirnov, a 1% de probabilidade, os dados se ajustaram na FDP da curva de distribuição Weibull, Figuras 1 a 3.

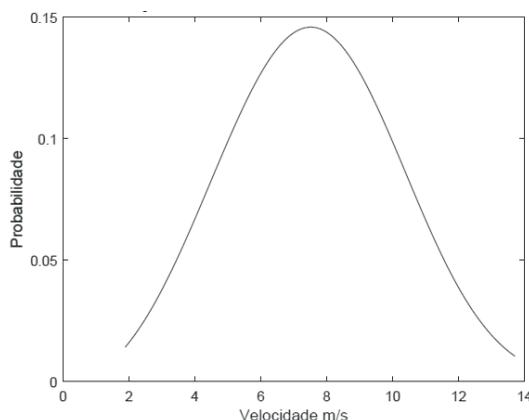


Figura 1. Ajuste da função Weibull - Densidade da Probabilidade para a variável – Vento.

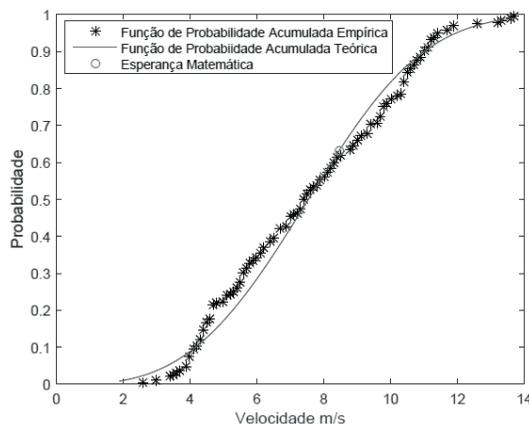


Figura 2. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada para a variável – Vento.

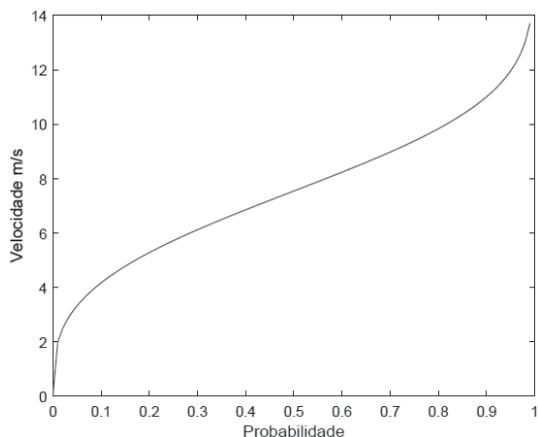


Figura 3. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada Inversa para a variável – Vento.

Ainda, a Tabela 2 apresenta os valores das irradiâncias solares de Florianópolis, sendo 857,22 W/m² e 312,8 W/m², respectivamente, o maior valor e o valor médio encontrado de acordo com Pinho e Galdino¹², a potência máxima do módulo nas condições de irradiância é de 800 W/m². Dessa forma, os valores médios encontrados estão bem abaixo do esperado para uma boa eficiência de geração energética. Esses baixos valores podem ser explicados em função da data de coleta dos dados (15/09 a 22/09/2017), período que corresponde ao final da estação do inverno, sendo que o período da primavera (setembro a dezembro) é o que apresenta maior irradiância solar¹³. No entanto, este trabalho objetivou complementar as duas formas de geração de energias renováveis (eólica e solar), e para efeito de cálculos, com intuito de fazer complementação entre as duas fontes geradoras, os períodos para coletas de dados deveriam ser os mesmos.

As Figuras 4 a 6 apresentam os resultados dos testes de Kolmogorov–Smirnov, a 1% de probabilidade, e os dados se ajustados da FDP da curva de distribuição Weibull, para a variável Irradiância.

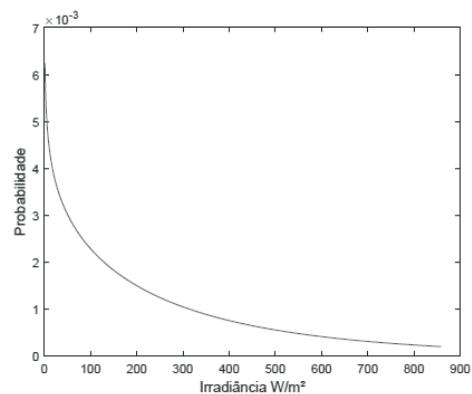


Figura 4. Ajuste da função Weibull - Densidade da Probabilidade para a variável – Irradiância.

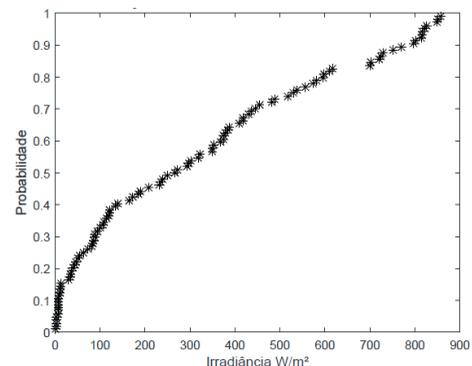


Figura 5. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada para a variável – Irradiância.

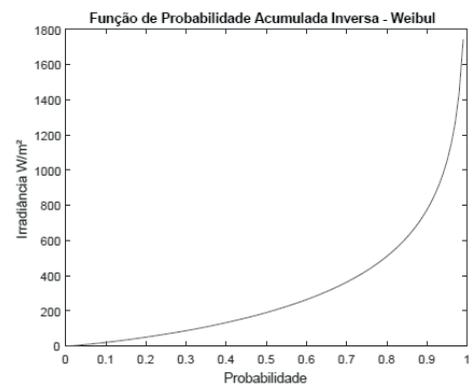


Figura 6. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada Inversa para a variável – Irradiância.

A potência média calculada e simulada (dados reais), para os geradores eólicos foi 4.6 KW e máxima de 8.3 KW. Os cálculos de simulação foram realizados utilizando a Equação 1 (WEG, 2013).

$$P = \frac{1}{2} \eta C_p \gamma (\pi R^2) v^3 \quad (3)$$

Em que: η é a eficiência do gerador, que considerado igual a 0,90; C_p representa o coeficiente aerodinâmico de potência do rotor, cujo valor usual assume 0,45; γ é a massa específica do ar, que considerado 1,225kg /m³; R é o raio do rotor da turbina em metros, que para geradores de até 1MW é da ordem de 28m; v é a velocidade dos ventos em m/s².

A partir da potência média calculada e simulada para os geradores eólicos (dados reais), foi obtida a FDP acumulada e normalizada, usando o valor da potência máxima alcançada nas melhores condições de vento, conforme apresentada nas Figuras 7 a 9.

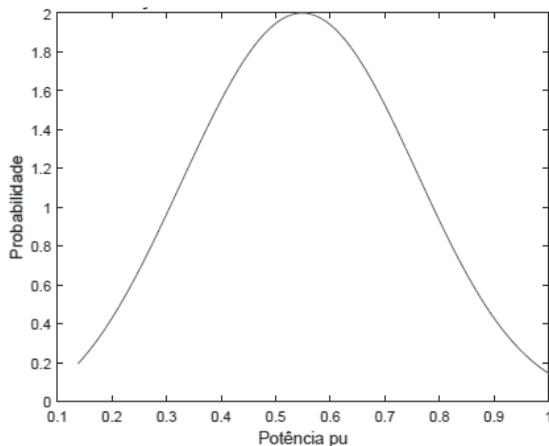


Figura 7. Ajuste da função Weibull - Densidade da Probabilidade para a variável – Potência do Gerador Eólico Normalizado.

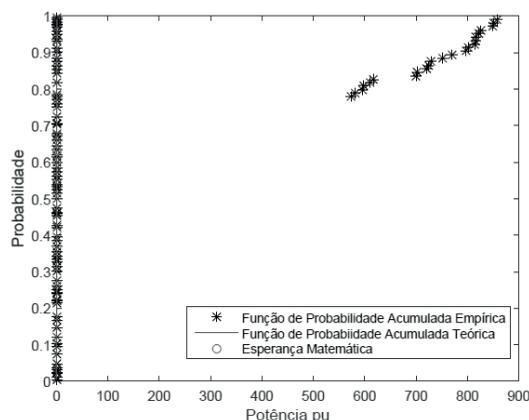


Figura 8. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada para a variável – Potência do Gerador Eólico Normalizado.

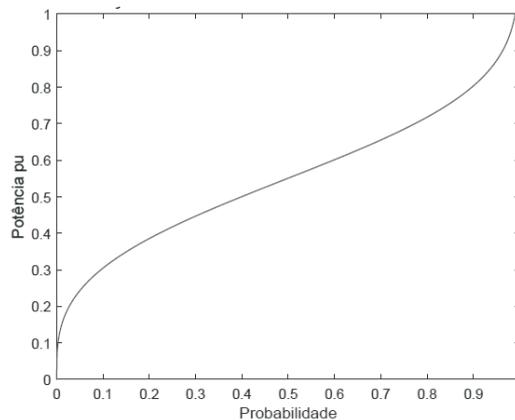


Figura 9. Ajuste da função Weibull – Probabilidade Acumulada Inversa para a variável – Potência do Gerador Eólico Normalizado.

Tirando como referência a potência aleatória em pu, pode ser recalculado a potência em MW do parque eólico. Dessa forma, foi multiplicando-se a potência em pu por 4x106. Sendo assim, de forma aleatória, foi encontrada a potência em MW do parque eólico.

A partir dos dados fornecidos, foi calculada a área da usina fotovoltaica sendo 61.565,5 m². E para efeito da modelagem probabilística, calculada de forma randômica, a potência da usina fotovoltaica foi calculada pela Equação nº 2.

$$P = \frac{18}{100} GA \quad (4)$$

Em que: G é a irradiância solar; A é a área total das células fotovoltaicas, modelada de forma que a usina solar possua potência máxima de 7 MW (potência nominal da usina).

A partir do somatório da potência randômica, gerada pelas fontes renováveis (parque eólico + usina fotovoltaica) e geração firme (de acordo com a ordem de despacho) e da demanda de consumo, pode ser calculado o índice de indisponibilidade pelo método de Simulação Monte Carlo. A SMC foi realizada do tipo sequencial, correspondendo ao período de análise e de parada de 8760 hs (1 ano). Os índices de confiabilidade do sistema que foram obtidos de forma randômica, através da simulação: LOLE – expectativa de perda de carga, LOLP – probabilidade de perda e EENS – expectativa de perda de energia.

Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Resolução Normativa Nº 482, de 17 de abril de 2012. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/cedoc/bren2012482.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2018. 24-28, **2009**.
- Assis, A.; Teixeira, O. P. B. Algumas considerações sobre o ensino e a aprendizagem do conceito de energia. Bauru, São Paulo, Ciência e Educação, V.9, nº 1, p 41 a 52, **2003**.
- Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília: Aneel, **2008**. 236 p. : il. ISBN: 978-85-87491-10-7.
- Barbosa, F. R. Análise de fluxo de carga com incertezas na geração de demanda – Um estudo de caso. 2013. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Elétrica, UFG, Goiânia, **2013**.
- Costa, J. S. Técnicas de Otimização Aplicadas a Sistemas Elétricos de Distribuição. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, Ufjf, Juiz de Fora, **2008**.
- Hromkovic, J. Algorithms for hard problems: introduction to combinatorial optimization, randomization, approximation, and heuristics. [S.l.]: Springer-Verlag, London - Berlin - Heidelberg - New York, **2001**.
- Marinho, M. H. N. e Aquino, R. R. B. (2009). Oferta de Energia Através da Complementaridade Sazonal Hidro-Eólica. PCH Notícias & SHP News, n. 40, p.
- Martins, M. R. P. F.; Trânsito de energia trifásico Probabilístico. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, **2012**. Disponível em: <<https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/1099922/1.pdf>>. Acesso em: 10 junho. 2018.
- Matlab, versão R2012b, Disponível em: www.mathworks.com/products/matlab.
- Nunes, R. Apostila – Confiabilidade dos Sistemas Elétricos. Curso de Engenharia de Sistemas Elétricos – Convênio Eletrobrás e Escola Federal de Engenharia de Itajubá. **1980**.
- Olivares, A. Garcia et al.: A global renewable mix with proven technologies and common materials. In: Energy Policy41, (2012),561574, doi:10.1016/j.enpol.2011.11.018.
- Pinho, J. T.; Galdino, M. A. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. Rio de Janeiro, CEPEL – CRESESB, Edição Revisada e Atualizada, Rio de Janeiro **2014**.
- Silva, L. M. Potencial de utilização das energias eólica e solar em Goiânia. 2016. 89 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Civil, UFG, Goiânia, **2016**.
- WEG. Geração de Energia Eólica – Tecnologias Atuais e Futuras. Disponível em:<<http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-geracao-de-energia-eolicatecnologias-atuais-e-futuras-artigo-tecnico-portugues-br.pdf>>. Acesso em: 09 julho. **2018**.

Márcio J. Dias^{*1,2}, Murillo V. Santos¹,
Hélio S. Queiroz², Jorge M. A.
Costa², Rosemberg F. N. Rodrigues²,
Lorena F. de Souza³, Sonimar R. M.
Dias³, & Vítor S. Menezes³

¹Universidade Federal de Goiás – UFG (Campus ESCOLA DE ENGENHARIA ELÉTRICA, MECÂNICA E DE COMPUTAÇÃO – EMC). Av. Universitária, n.º 1488 - quadra 86 - bloco A - 3º piso - Setor Leste Universitário, Goiânia - Goiás - CEP: 74605-010.

²Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA, Av. Universitária, Km 3,5, Cidade Universitária, Anápolis-GO, CEP 75083-515.

³ Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Rua Prof. Roberto Mange, Nº 152, CEP 75113-630, Anápolis (GO), CEP 75113-630.

*E-mail: marcio.dias@unievangelica.edu.br

Avaliação Microbiológica dos Produtos de Higiene Pessoal das Indústrias de Cosméticos de Goiânia e Região Metropolitana

Lorena L. I. Teodoro, Ieda M. S. Torres & Nathalia P. Barbosa

A avaliação microbiológica em produtos de higiene pessoal constitui uma etapa importante no que se refere à segurança do usuário e à qualidade do produto, visto que a carga microbiana elevada pode acarretar problemas de saúde. O objetivo do trabalho foi verificar o cumprimento das exigências acerca da qualidade microbiológica de produtos de higiene pessoal (shampoos e condicionadores) de nove indústrias de cosméticos de Goiânia e região. As amostras foram analisadas de acordo com os parâmetros nacionais e internacionais de qualidade, verificando e quantificando a presença de microrganismos. Realizou-se a contagem de bactérias e fungos viáveis totais e pesquisa do patógeno *P. aeruginosa* em 18 amostras. Os resultados das amostras avaliadas, 11.11% de shampoos e condicionadores analisadas, não estão dentro dos limites permitidos. Ambas apresentaram contaminação fúngica e bacteriana, acima dos limites descritos na legislação vigente. Ambas as amostras apresentaram o patógeno pesquisado *P. aeruginosa*. Estes resultados indicam que muitos produtos disponíveis no mercado apresentam qualidade inadequada, demonstrando falhas no controle de qualidade. Conclui-se que as indústrias brasileiras ainda necessitam de padrões de controle de qualidade e boas práticas de fabricação que garantam um produto final com qualidade para a saúde e beleza do consumidor.

Palavras Chave: *cosméticos; shampoo; condicionador; controle de qualidade.*

Microbiology in personal care products is an important component that hinders user safety and quality product, since high microbial load can lead to health problems. The objective of this study was to verify compliance with the requirements regarding the microbiological quality of personal hygiene products (shampoos and conditioners) of nine cosmetic industries in Goiânia and in the region. The samples were analyzed according to national and international quality parameters, verifying and quantifying the presence of microorganisms. A viable bacterial and fungal count and a *P. aeruginosa* survey were performed on 18 samples. The results of the analyzed samples, 11.11% of the analyzed shampoos and conditioners are not within the limits of contamination, above the limits established in the current legislation. Both samples showed the pathogen *P. aeruginosa*. These results indicate that many products available in the market present inadequate quality, demonstrating failures in quality control. It is concluded that Brazilian industries still need quality control standards and good manufacturing practices that ensure a final product with quality for the health and beauty of the consumer.

Keywords: *cosmetics; shampoo; conditioner, quality control.*

Introdução

Segundo legislação vigente, Cosméticos, Produtos de Higiene e Perfumes “são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado”¹. Milhões de consumidores em todo mundo utilizam produtos de higiene pessoal e cosméticos (HPPC) e os seus ingredientes, todos os dias^{2,3}.

Os cosméticos são aplicados principalmente na pele, cabelo e unhas. São produtos usados com frequência em todo o mundo para manter e melhorar o aspecto geral da pele, por exemplo, boca, mão, olhos, cabelos, etc.⁴. Produtos para cuidados pessoais incluem uma grande variedade de produtos e tipos de formulação, tais como sabonetes, shampoo e produtos de higiene pessoal, protetores solares, perfumes, hidratantes corporal e facial, tintura de cabelo, maquiagens, batons, cremes dentais, produtos de higiene oral, desodorantes e muitos outros⁵.

O Brasil é um dos maiores mercados mundiais consumidores de cosméticos. A utilização de produtos de higiene pessoal, como shampoos e condicionadores é rotina dos brasileiros. A diversidade dos produtos e quantidade de produtos no mercado pode ser causa de preocupação para os órgãos de controle de qualidade⁶.

Os Shampoos reduzem as tensões superficiais entre os cabelos e as sujidades, pois contêm tensoativos catiônicos, aniônicos, anfóteros e não iônicos⁷. Cremes condicionadores capilares são emulsões do tipo óleo/água, que têm como agente emulsivo primário um tensoativo catiônico. Sua principal função é corrigir modificações ocasionadas pelo uso do shampoo sobre os cabelos, no que diz respeito à carga elétrica⁸.

Shampoos e condicionadores capilares são cosméticos de uso tópico não estéreis, que admitem limitado número de microrganismos viáveis não patogênicos e determinam ausência de microrganismos patogênicos em 1 g ou 1 ml do produto, segundo a legislação brasileira⁹.

Cargas microbianas elevadas alteraram a estabilidade do produto, levando à sua deterioração, mas ocorrem ainda, mudanças físicas e químicas que acarretam alterações, como quebra da estabilidade, alteração do pH e das características organolépticas (cor, odor, sabor e textura), e inativação das substâncias ativas e excipientes da formulação^{10,11,12}, além de prejuízos econômicos e comprometimento da visibilidade da empresa¹³.

Produtos cosméticos constituem uma fonte rica em nutrientes para o crescimento de microrganismos devido às suas composições. Produtos contendo matérias-primas de origem natural e com elevado teor de água são os que apresentam maior susceptibilidade à contaminação¹⁴.

O uso de produtos contaminados associados às infecções devem ser avaliados considerando-se a finalidade, as condições sob as quais o produto será utilizado, a frequência e o tempo exposto. Em indivíduos saudáveis, o contato com produtos contaminados, normalmente, não representa sérios problemas. Entretanto, em pacientes imunodeficientes (leucemia, diabetes, AIDS) ou de extrema idade (crianças ou idosos), pode ocorrer infecção^{15,16}.

Os organismos, frequentemente encontrados em produtos cosméticos, são os patogênicos oportunistas e incluem *Pseudomonas*, enterobactérias, *Flavobacterium* e *Staphylococcus*¹⁶. Para conseguir um produto cosmético com controle de qualidade microbiológico, torna-se necessário baixos índices de contaminação dentro dos padrões das especificações, bem como manter o controle de qualidade eficaz desde as matérias-primas até o produto final.

No Brasil, até 1997, não existiam padrões de caráter oficial, porém o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde/ Fundação Oswaldo Cruz (INCQS/FioCruz), em seu manual de análises microbiológicas especificava que produtos utilizados para a área dos olhos deveriam conter uma carga contaminante viável menor que 50 UFC/g (mL) e, um limite de 10³ UFC/g (mL) para outros produtos, bem como ausência de *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* e enterobactérias em 1g (mL) para qualquer produto cosmético¹⁶.

Compêndios oficiais como a *European Pharmacopeia*¹⁷ não dispõem de limites microbianos para cosméticos,

mas constam padrões para preparações de uso tópico, que especificam um limite de:

- 10² bactérias aeróbias e fungos/g ou mL da amostra;
- não mais que 10 enterobactérias e outros Gram negativos/g ou mL da amostra e
- ausência de *P. aeruginosa* e *S. aureus* em 1 g ou mL da amostra.

A Farmacopeia Americana¹⁸ não apresenta limites microbianos para cosméticos e, em relação a medicamentos, os limites constam nas respectivas monografias dos produtos, sendo que o significado das contaminações deve estar de acordo como uso e a natureza de cada produto e ao potencial de risco que esta contaminação acarretaria para o usuário. Cita ainda que em produtos de uso tópico devem estar ausentes microrganismos como *S. aureus* e *P. aeruginosa*.

No Brasil, a legislação criada em 1999 (RDC 481/99) 9 é a que rege até os dias de hoje. Os produtos cosméticos sujeitos ao controle microbiológico foram divididos em Tipo I e Tipo II. Segundo a Portaria, os cosméticos são classificados, conforme a função, local de aplicação e faixa etária, e para cada subgrupo foram especificados limites microbianos conforme relacionado a seguir na Tabela 1.

Tabela 1. Subgrupos dos produtos cosméticos e local de aplicação

SUBGRUPO	LOCAL DE APLICAÇÃO
TIPO I	Produtos para uso infantil
	Produtos para área dos olhos
	Produtos para contato com mucosas
TIPO II	Demais produtos susceptíveis a contaminação

Os limites de contaminação para os grupos de produto acabado, são:

Grupo I:

- Contagem de microrganismos totais aeróbios, não mais de 10² UFC/g ou mL (limite máximo 5,0 x 10³ UFC/g ou mL);
- Ausência de *Pseudomonas aeruginosa* em 1 g ou 1 mL;
- Ausência de *Staphylococcus aureus* em 1 g ou 1 mL;

- Ausência de coliformes totais e fecais em 1 g ou 1 mL;
- Ausência de clostrídios sulfito redutores em 1 g (exclusivamente para talcos).

Grupo II:

- Contagem de microrganismos totais aeróbios, não mais de 10³ UFC/g ou mL (limite máximo 5,0 x 10³ UFC/g ou mL);
- Ausência de *Pseudomonas aeruginosa* em 1 g ou 1 mL;
- Ausência de *Staphylococcus aureus* em 1 g ou 1 mL;
- Ausência de Coliformes totais e fecais em 1 g ou 1 mL;
- Ausência de Clostrídios sulfito redutores em 1g (exclusivamente para talcos).

Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade microbiológica de produtos cosméticos (shampoos e condicionadores capilares), industrializados na cidade de Goiânia e região metropolitana - Goiás, com o intuito de verificar se esses encontram-se em consonância com os limites microbianos estabelecidos pela 5ª edição da Farmacopeia Brasileira (F.Bras. 2010) e pela RDC 481/99 (ANVISA, 1999) e, portanto, são apropriados para o uso.

Metodologia

AMOSTRAGEM

Foram utilizadas dezoito amostras de produtos cosméticos, (shampoos e condicionadores) de nove indústrias de cosméticos de Goiânia e região metropolitana. A fórmula foi escolhida, levando-se em consideração a existência de materiais que são frequentemente utilizados na manipulação de produtos de higiene para aplicação capilar, bem como aqueles que apresentam um risco maior de contaminação por serem de origem vegetal, como extratos de mamona, camomila, jaborandi e outros, utilizados como princípios ativos das fórmulas.

Esta amostragem foi submetida aos testes de contagem microbiana e pesquisa de microrganismos patogênicos, segundo as técnicas da Farmacopeia Americana (UAP 23), farmacopeia Brasileira 4ª edição e do Guia da Associação Brasileira de Cosmetologia.

Preparação das amostras

As embalagens primárias das amostras, antes de serem abertas, foram higienizadas com algodão embebido em etanol a 70% e homogeneizadas mediante agitação manual durante cerca de um minuto.

Pesou-se 10g de cada amostra e adicionou-se a 90 ml de caldo lecitina de soja a 0,2% e polisorbato 20 a 3,0% para proporcionar inativação do conservante, obtendo-se assim uma diluição a 10^{-1} .

PROCEDIMENTO UTILIZADO NA CONTAGEM DE BACTÉRIAS AERÓBIAS VIÁVEIS EM PLACA

A dispersão correspondente à diluição 10^{-1} foi submetida à diluição decimal seriada, usando-se 90 ml de caldo caseína-soja até a diluição a 10^{-3} . De cada diluição, foram transferidas alíquotas de 1 ml na base de placas de Petri em duplicata, esterilizadas e previamente identificadas, adicionando-se cerca de 18 ml de Ágar Casoy, previamente fundido e resfriado a 45°C .

Homogeneizaram-se as alíquotas (meio de cultura e amostra) empregando-se movimentos circulares, em sentido horário e anti-horário alternadamente. Incubaram-se as placas a $30-35^{\circ}\text{C}$ por até 96 horas em posição invertida, com leitura diária.

O valor médio do número de UFC, correspondente à duplicata, foi multiplicado pela recíproca da respectiva diluição, a fim de calcular a carga contaminante viável por grama da amostra.

PROCEDIMENTO UTILIZADO NA IDENTIFICAÇÃO E CONTAGEM DE FUNGOS E LEVEDURAS

O procedimento analítico foi o mesmo utilizado no item 2.3, usando-se 1 mL das respectivas diluições em Placas de Petri, em duplicata, vertendo-se cerca de 18 mL de Ágar Sabouraud-dextrose, com incubação à 25°C por sete dias. O valor médio de UFC correspondente à duplicata foi multiplicado pela recíproca da respectiva diluição, a fim de calcular a carga fúngica por grama da amostra.

PESQUISA DE PATÓGENOS

Recomenda-se para pesquisa de patógenos promover enriquecimento não seletivo que deve ser efetuado a partir

da diluição inicial. O meio nutritivo aqui utilizado para o enriquecimento foi o caldo de caseína-soja.

Foram transferidos 10 ml da diluição inicial para 90 ml do caldo de caseína-soja. Foram incubados por 48 horas a $30-35^{\circ}\text{C}$.

Pesquisa de *Pseudomonas aeruginosa*

A partir do caldo de enriquecimento não seletivo, com o auxílio da alça de platina, transferiu-se o material para a placa de Petri, contendo ágar cetrimida, previamente preparado. Para isso, utilizou-se o método de estria por esgotamento, para isolar o eventual contaminante. As placas foram incubadas de forma invertida a $30-35^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. As colônias suspeitas foram transferidas para o ágar de detecção de fluoresceína e ágar de detecção de piocianina, incubadas de forma invertida a $30-35^{\circ}\text{C}$ por três dias e depois foram observadas sob a luz UV de 254 nm.

Para confirmação dos resultados, foram realizados os testes de Coloração de Gram.

COLORAÇÃO DE GRAM

Com o auxílio da alça de platina, previamente flambada, retiraram-se colônias da Placa de Petri e preparou-se um esfregaço das amostras em estudo. As lâminas foram secas ao ar. Fixou-se o material à lâmina, passando rapidamente três vezes na chama do Bico de Bunsen. Cobriram-se as lâminas com solução de cristal violeta, por 1 minuto. Esgotaram-se as lâminas e lavaram-nas com água deionizada. Cobriram-se as lâminas com solução de fucsina por 30 segundos. Esgotaram-se as lâminas e lavaram-nas com água deionizada. Descoraram-se as lâminas com álcool até o desprendimento da violeta (cerca de 10 segundos). Esgotaram-se as lâminas e lavaram-nas com água deionizada. Cobriram-se as lâminas com solução de fucsina por 30 segundos. Esperou-se as lâminas secarem à temperatura ambiente e observaram-se ao microscópio com o objetivo de imersão.

Resultados e Discussão

De acordo com os resultados obtidos e mostrados na Tabela 2, as amostras 13 e 14 apresentaram carga microbiana superior aos limites microbiológicos vigentes (limite máximo $5,0 \times 10^3$ UFC/g ou mL).

Tabela 2. Análise microbiológica das dezoito amostras, sendo nove shampoos e nove condicionadores, de nove indústrias de cosméticos

EMPRESA	AMOSTRA	Contagem Total de Bactérias Mesófilas Aeróbias	Contagem Total de Bolores	Contagem Total de Leveduras
A	A 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	A 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
B	B 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	B 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
C	C 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	C 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
D	D 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	D 03	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
E	E 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	E 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
F	F 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	F 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
G	G 01	7,8 x 10 ³ UFC/g	2,3 x 10 ² UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	G 02	6,3 x 10 ³ UFC/g	3,3 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
H	H 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	H 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
I	I 01	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g
	I 02	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g	<1,0 x 10 ¹ UFC/g

Pelos dados da Tabela 2, percebe-se que aproximadamente 11,11% das amostras de shampoos e condicionadores analisadas não estão dentro dos limites permitidos, ou seja, 5000 UFC/g ou mL.

Pelos dados da Tabela 2, verifica-se que 11,11 % apresentaram contagem total de bactérias mesófilas aeróbias e essas mesmas amostras (11,11%) apresentaram contagem total de bolores e nenhum apresentou contagem total de leveduras fora do padrão estabelecido pelas legislações vigentes.

As duas amostras (G 01 e G 02) contaminadas por bactérias e bolores foram analisadas, a fim de verificar a contaminação de patógenos. Estas foram submetidas ao teste de confirmação de coloração de Gram, para diferenciação de bactérias gram positivas e gram negativas.

Conforme a Tabela 3, ambas as amostras apresentaram resultado confirmando a presença de *P. aeruginosa*.

Organismos domésticos podem contaminar uma fábrica por diversas razões. Sistema inadequado de preservação; a aceitação de critérios para produtos acabados não é suficientemente rigorosa. Procedimentos de limpeza e sanitização inadequados; a fábrica falha no cumprimento de BPF porque os procedimentos são inadequados ou porque não são eficazmente realizados. Matérias-primas contaminadas; os microrganismos podem ter se adaptado aos conservantes dos produtos. Método de testes inadequados; o sistema de recuperação e/ou condições de cultura não evitam o transporte de conservantes ou permitem o crescimento de microrganismos; falta de acompanhamento do caso quando é detectada uma contaminação (Orth, 1997).

Tabela 3. Característica da *Pseudomonas aeruginosa* em meios seletivos.

Meio Seletivo	Característica Morfotintorial da colônia	Fluorescência luz UV AMOSTRA G 01	Fluorescência luz UV AMOSTRA G 02
Ágar para detecção de Fluoresceína	Normalmente esverdeada	Esverdeada	Esverdeada
Ágar para detecção de Píocianina	Normalmente esverdeada	Azul	Azul

Levantamento realizado no Brasil mostrou que cerca de 40% dos cosméticos adquiridos no mercado estavam contaminados. Análise de cremes no Reino Unido mostraram que a maioria das amostras apresentaram carga contaminante total entre 300 e 10³ UFC/g, sendo que nos casos com carga superior, foram atribuídos como causa a aplicação inadequada das Boas Práticas de Fabricação¹⁹. Além disto a preocupação por esta contaminação é mais relevante para os produtos, pois pode ser facilmente detectada ocasionando perdas nas vendas e na credibilidade do fabricante²⁰.

Semelhante a outros estudos, a ocorrência de baixa frequência de fungos e leveduras ocorrem devido à presença de parabens, como conservante, na maioria dos cosméticos, pois são particularmente ativos contra fungos e leveduras. Segundo a ANVISA⁶, a função do conservante não é utilizada, a fim de compensar as más práticas de fabricação. Muitos fabricantes o utilizam em altos teores na tentativa de manter a carga microbiana dentro do limite especificado, desconsiderando os danos à saúde decorrente dessa prática. Entretanto, a comprovação deste fato só pode ser feita mediante a identificação e o doseamento do teor das substâncias utilizadas como conservante nessas formulações, que não foram objetivos deste trabalho.

A presença de *Pseudomonas aeruginosa* em produtos acabados constitui um problema na indústria cosmética, porque este microrganismo está amplamente disseminado na água, solo e também no ar. Sua necessidade nutricional é mínima, podendo sobreviver e multiplicar-se sob condições inadequadas para outros microrganismos²¹.

Segundo Orth²⁰, a presença de microrganismos, a disponibilidade de água, condições favoráveis ao crescimento, composição da matéria prima, condições durante as colheitas, processamento, fabricação e armazenagem, são fatores que influenciam nos níveis de contaminação. Tais fatos devem ser monitorados pois os danos causados pela contaminação dos produtos são irreversíveis.

Conclusões

Com o trabalho, pode-se concluir que das dezoito amostras analisadas, duas não atendem aos limites microbianos (bactérias, bolores e *P. aeruginosas*) no que diz respeito ao controle de qualidade microbiológico, estabelecido pelas legislações vigentes.

A maioria dos shampoos e dos condicionadores de cabelos das indústrias de cosméticos de Goiânia e região metropolitana analisados podem ser considerados satisfatórios. Entretanto, em relação à amostragem, a quantidade de produtos apresenta-se relevante.

Vale ressaltar a importância do controle de qualidade microbiológico desde a qualificação de fornecedores até a entrega do produto final. Este não deve ser encarado pelo setor industrial como mais um gasto supérfluo, mas antes de tudo, como uma maneira de garantir produtos seguros e de qualidade para o consumidor.

Referências

1. Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Diário Oficial da União. Resolução RDC no 306, de 07 de dezembro de 2004.
2. Abihpec, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. III Caderno de Tendências, 2014-2015.
3. Nohynek, G.J.; Antignac, E.; RE, T.; Toutain, H. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2010, 243, 239–259.
4. Pareek, A.; Jain, V.; Ratan, Y.; Sharma, S.; Jain, P.K.; Dave, V. Mushrooming of Herbal's in New Emerging Market of Cosmeceuticals, *International Journal of Advanced in Pharmaceutical & Bio Science*. 2012, 2 (4), 473-480.
5. Antignac, E.; Nohynek, G.J.; Re, T.; Clouzeau, J.; Toutain, H. Safety of botanical ingredients in personal care products/ cosmetics. *Food*

- and Chemical Toxicology. **2011**, 49, 324–341.
6. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 162, de 11 de setembro de 2001. Estabelece a lista de substâncias de ação conservante para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Diário Oficial da União, 12 de setembro de **2001**.
 7. Corrêa M.A. Cosmetologia: ciência e técnica. São Paulo: Medfarma; **2012**.
 8. Ferreira A.O. Guia Prático da Farmácia Magistral. 2ª ed. Juiz de Fora: Pharmabooks; **2002**.
 9. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº481, de 23 de setembro de 1999. Estabelece os parâmetros de controle microbiológico para os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Diário Oficial da União, 27 de setembro de **1999**.
 10. Medeiros, ACD, Porto KL, Paiva AVR, Procópio JVV. Análise de contaminantes microbiológicos em produtos comercializados em farmácia de manipulação. BioFar. **2007**;1(1):1-12
 11. Pinto TJA, Kaneko TM, Ohara MT. Controle biológico de qualidade de produtos Farmacêuticos, correlatos e cosméticos. 2ª ed. São Paulo: Atheneu; **2003**.
 12. Kabara JJ. Cosmetic and drug preservation: principles and practice. New York: Marcel Dekker; **1984**.
 13. Blume SI, Castelli RM, Ribeiro GA. Qualidade Microbiológica de cosméticos comercializados em lojas populares da cidade de Pelotas/RS. In: XVI Congresso de Iniciação Científica, Pelotas-RS; **2007**;
 14. Pinto T.J.A., Kaneko T.M., Ohara M.T. Controle biológico de qualidade de produtos farmacêuticos, correlatos e cosméticos. São Paulo: Atheneu; **2000**.
 15. De Lorenzo J.L. Microbiologia para o estudante de odontologia. São Paulo: Atheneu; **2004**.
 16. Albert, L.M. Manual de análises microbiológicas de cosméticos do INCQS/Fiocruz, Revista Aerosol & Cosméticos. 1 ed. São Paulo, **1989** (Encarte Técnico), p. 10-18.
 17. EUROPEAN PHARMACOPEIA. Supplement, 3 ed., Council of Europe, Strasbourg, **2001**, 1704 p.
 18. UNITED STATES PHARMACOPEIA – THE NATIONAL FORMULARY, 24 ed., Rockville, p. 2569, **2000**.
 19. Kollings, L.O. Controle de Qualidade Microbiológico Cosméticos. Revista Aerosol & Cosméticos, São Paulo, V. 6, N. 34, p. 4-10, **1984**.
 20. Orth, Donald S. Organismos Domésticos. Revista Cosmetics & Toiletries (Edição em Português), Los Angeles, V. 9, N. 3, p. 43-49, mai., /jun. **1997**.
 21. Nicoletti, Maria A. et al. Sistemas conservantes em formulações cosméticas. Revista Cosmetics & Toiletries (Edição em Português), São Paulo, V. 9, N. 3, p. 28-33, mai./jun. **1997**.

Lorena L. I. Teodoro^{1*}, Ieda M. S. Torres² & Nathalia P. Barbosa²

¹Faculdade Metropolitana de Anápolis. Av. Fernando Costa, 49 - Vila Jaiara St. Norte, Anápolis - GO, Brasil, CEP: 75064-780.

²Universidade Federal de Goiás. Faculdade de Farmácia. Rua 240, S/n - Setor Leste Universitário, Goiânia - GO, Brasil, CEP 74605-170.

*E-mail: lorenalisita@hotmail.com

Avaliação da Atividade Bacteriostática de Carvão Ativado Impregnado com Prata Frente à Bactéria *Pseudomonas aeruginosa*.

Lorena F. S. Oliveira, Letícia K. Sebastiany, Plínio L. F. Naves & José D. R. de Campos

A *Pseudomonas aeruginosa* é um microrganismo comumente presente em efluentes de origem hospitalar, pois é um patógeno nosocomial, causador de infecções de difícil tratamento. A prata possui propriedades antimicrobianas conhecidas, sendo empregada juntamente com carvão ativado em filtros domésticos. Foram portanto, desenvolvidos filtros com amostras de carvão ativado de casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*) impregnadas com prata, que posteriormente filtraram soluções contendo o microrganismo de estudo. Após incubação, as colônias foram contadas e determinadas (UFC/mL), revelando que a amostra com maior concentração do metal melhor inibiu o crescimento da bactéria, apresentando atividade bacteriostática, e confirmando seu papel fundamental.

Palavras-chave: *microrganismo; carvão ativado; prata.*

Pseudomonas aeruginosa is a microorganism commonly present in effluents of hospital origin, since it is a nosocomial pathogen, which causes difficult to treat infections. The silver has known antimicrobial properties, being used together with activated charcoal in domestic filters. Therefore, filters were developed with silver impregnated palm coconut shells (*Elaeis guineensis*), which subsequently filtered solutions containing the study microorganism. After incubation, the colonies were counted and determined (CFU / mL), revealing that the sample with the highest concentration of the metal better inhibited the growth of the bacterium, presenting bacteriostatic activity, and confirming its fundamental role.

Keywords: *microorganism; activated carbon; silver.*

Introdução

A água é o recurso natural mais abundante da Terra, e de extrema importância para todas as formas de vida, devido à sua larga utilização seja no uso doméstico, na agricultura, indústria e agropecuária. Contudo, a água atua como um veículo de transmissão de diversas doenças, devido à presença de inúmeros contaminantes, como: vírus, bactérias, parasitas, toxinas, produtos químicos e metais tóxicos que provêm de lixos domésticos, hospitalares e industriais. Esses contaminantes estão presentes, devido a tratamentos ineficazes nos efluentes aquosos ou a falta deles¹.

Para consumo humano, a legislação brasileira diz que a água deve estar de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde² que dita os padrões de potabilidade da água, com os níveis máximos de contaminantes que a água deve ter para ser considerada própria para o consumo humano. Embora a água fornecida pelas Estações de Tratamento de Água (ETA) esteja dentro dos parâmetros de qualidade da legislação, no trajeto ETA-ponto de uso, ou no armazenamento da água nas residências (caixa d'água), pode-se contaminar a água antes de ela ser consumida. Para melhorar ainda mais a qualidade da água, faz-se o uso de filtros domésticos. No entanto, é comum a formação de colônias de microrganismos, sua proliferação e a formação de biofilmes nesses filtros, o que, na maioria das vezes, interfere no seu funcionamento e pode levar à diminuição da vida útil dos equipamentos³. O crescimento de microrganismos em alimentos, embalagens e outros produtos levou pesquisadores a estudar e desenvolver produtos inovadores com propriedades antimicrobianas. Dentro dessa gama de produtos, está envolvido o carvão ativado impregnado com prata⁴.

FILTROS DOMÉSTICOS DE CARVÃO ATIVADO

Para elevar a qualidade da água a ser consumida, é comum fazer o emprego de filtros domésticos. Há vários no mercado, os quais geralmente são constituídos de cartuchos de porcelana porosa ou materiais semelhantes, com ou sem carvão ativado, sendo que alguns ainda possuem prata aderida. A porcelana porosa dos cartuchos

é responsável pela retenção de partículas em suspensão, as maiores causadoras da turbidez das águas e o carvão ativado tem como objetivo corrigir o odor e sabor do fluido, bem como remover cloro residual e compostos orgânicos⁵. Nesse processo, a matéria orgânica fica aderida ao filtro. Há alguns filtros que possuem sistema de retrolavagem para limpeza interna desses, injetando água no sentido oposto ao de saída com uma determinada pressão. Contudo, esse processo não assegura a pureza da água filtrada por esses equipamentos, podendo a matéria orgânica retida no filtro servir de alimento para microrganismos se desenvolverem formando biofilme^{6,7}.

BIOFILMES BACTERIANOS

Os biofilmes são comunidades de microrganismos que se desenvolvem em uma matriz polimérica extracelular, semelhantes a um gel. As células microbianas aderem-se a uma superfície sólida e multiplicam-se secretando uma substância polimérica constituída de macromoléculas⁸.

Para o crescimento desses organismos, é necessária a presença de alguns nutrientes, como nitrogênio, enxofre e carbono. Os biofilmes podem apresentar-se em espessuras variáveis, que vão de micrômetros até centímetros. Sua composição também pode ser variável, mas a água representa a maior porcentagem. Há ainda a presença dos microrganismos, polissacarídeos, matéria orgânica e outras substâncias dissolvidas e adsorvidas^{9,8}.

PSEUDOMONAS AERUGINOSA

A *Pseudomonas aeruginosa* é um bacilo, Gram-negativo, aeróbio, pertencente à família *Pseudomonadaceae*. É um microrganismo móvel, pois possui um ou mais flagelos que são usados para sua locomoção¹⁰. É um patógeno, causador de infecções em diversos sítios do corpo humano, como pneumonias, infecções urinárias, infecção de feridas cirúrgicas e na corrente sanguínea, pois consegue desenvolver resistência a diversos antibióticos. Sua presença nos recursos hídricos pode ser resultado de despejos de resíduos hospitalares nos cursos de água e a falta de tratamento adequado dos efluentes¹¹.

Essa bactéria foi escolhida para o estudo, pois é dentro do grupo das *Pseudomonas* a de maior relevância¹¹, e por ser um dos microrganismos de ensaios de desempenho da eficiência bacteriológica da norma ABNT NBR 15176:2004 (INMETRO)¹².

MECANISMO DE AÇÃO ANTIMICROBIANA DA PRATA IÔNICA E METÁLICA

Os mecanismos da ação antimicrobiana da prata ainda não são totalmente compreendidos e definidos, por isso, estão sendo investigados. Entretanto, alguns mecanismos propõem atividades para íons prata, como ligação extracelular e precipitação da prata na membrana, pois a parede celular dos microrganismos é composta de peptidoglicano, sua carga negativa interage com a carga positiva dos íons prata, e a partir daí, a prata pode então se ligar em grupos proteicos e enzimas levando à inativação dessas¹³. Outras duas formas de interação na forma iônica são: interferindo na funcionalidade do DNA (Ácido desoxirribonucleico) e RNA (Ácido ribonucleico), e modificando a membrana plasmática da célula¹⁴.

Já para o efeito antibacteriano de nanometais, há duas possibilidades: (1) a toxicidade do íon metálico livre resultante da dissolução de superfície das nanopartículas e (2) estresse oxidativo via geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) nas superfícies das nanopartículas. Dessa forma, fica difícil para as células das bactérias desenvolverem resistência a esses antimicrobianos¹⁵.

Kora e Arunachalam¹⁶ estudando sobre a atividade antibacteriana de nanopartículas de prata realizaram testes com a bactéria *P. aeruginosa*. O teste consistiu em usar a bactéria e descobrir o possível envolvimento de radicais livres na atividade antibacteriana. Para tanto, foram adicionadas nanopartículas de prata com concentração de 4 µg/mL, e ainda soluções de N-acetilcisteína (NAC) e ácido ascórbico (AA) na concentração de 10 mM em placas com Ágar Mueller-Hinton, as placas foram inoculadas com 230 UFC de *P. aeruginosa* e incubadas a 37°C por 18h. Após esse período, as bactérias sobreviventes foram contadas. Placas controle com e sem antioxidantes foram preparadas para averiguação.

Os antioxidantes foram usados com o objetivo de eliminar as espécies reativas de oxigênio produzidas pelas nanopartículas de prata. Na placa controle sem nanopartículas e sem antioxidantes, as colônias bacterianas foram claramente observadas, a placa controle contendo o NAC não apresentou inibição do crescimento. Contudo, a placa contendo o AA mostrou uma pequena redução no número de colônias. A placa com nanopartículas de prata sem antioxidantes mostrou que a inibição das colônias foi completa. Nas placas com nanopartículas de prata com o NAC, as colônias de bactérias estavam presentes ainda que em menor número e as placas com AA e nanopartículas revelaram que o antioxidante foi capaz de proteger todas as células bacterianas (100% de sobrevivência) da atividade da prata. Esses resultados propõem que, provavelmente, essas espécies reativas de oxigênio (ROS) estejam envolvidas na atividade bactericida de nanopartículas de prata e que o AA impediu essa atividade, por isso, todas as células bacterianas resistiram¹⁶.

Metodologia

Caracterização do carvão ativo por determinação do número de iodo

A amostra de carvão ativado sem prata foi pulverizada, acrescida de solução de ácido clorídrico 5% e solução de iodo 0,100N e pelo método ASTM D4607-9417 determinou-se o número de iodo.

IMPREGNAÇÃO DA PRATA NO CARVÃO

As amostras foram preparadas adicionando às massas de carvão ativado, solução preparada com nitrato de prata da Vetec (pureza 99,8%). A impregnação de prata na estrutura do carvão ativado foi obtida por meio de agitação até a evaporação do líquido, conforme o método de Mitsumori, Takeda e Miyasaco¹⁸. As concentrações das amostras foram escolhidas com base na concentração de prata usada nos filtros comerciais que é de 0,08%. Foram preparadas, portanto, amostras com concentrações menores e maiores em torno deste valor.

Para caracterização morfológica e identificação dos elementos químicos na amostra de carvão sem metal, foi

utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com microanálises de raios-X. A amostra foi recoberta com filme de carbono condutor (grafite), colocadas em suporte de alumínio e analisadas no MEV Jeol JSM-6610, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução na Universidade Federal de Goiás.

ENSAIO DE CRESCIMENTO DO BIOFILME

Uma cepa de *P. aeruginosa* ATCC (*American Type Culture Collection*) 9027, do Laboratório de Microbiologia da Universidade Estadual de Goiás foi inoculada em meio sólido (Ágar cetrimida) e incubada a 37 °C por 24h. Colônias de *P. aeruginosa* foram transferidas para 10mL de água peptonada e ajustou-se a turvação à escala 0.5 McFarland (1,5 x 10⁸ UFC (Unidade de Formação de Colônias) /mL). Foi utilizado o método de diluição seriada até a 105 diluição e a solução foi incubada a 37°C por 16-18h em estufa de cultura modelo 002 CB da FANEM.

DESENVOLVIMENTO DOS FILTROS

Em câmara de fluxo laminar, foram montados sistemas de filtros de carvão, ativados segundo a ABNT NBR 15176/04¹² com modificações. Em seringas de 60 mL foram adicionados 5 gramas de carvão ativado (sem e com prata impregnada), autoclavados a 120°C por 20 minutos. Pelos leitos filtrantes, passaram 50mL da água de prova contendo a bactéria *Pseudomonas aeruginosa* e os filtros foram levados à estufa a 37°C por 5 dias. Após o período de incubação, a massa do carvão ativado foi retirada e transferida para solução fisiológica. A solução foi colocada em ultrassom de 25 Hz da MaxiClean 1450 para desprendimento das colônias, realizando em seguida diluições seriadas para o método de contagem de placa (UFC/mL).

Resultados e Discussão

Caracterização do carvão ativo por determinação do número de iodo

O número de iodo é um indicador de porosidade relativa do carvão ativado, e não necessariamente mostra a

capacidade do carvão ativado em adsorver outras espécies. O número de iodo pode ser usado como uma aproximação da área de superfície para alguns tipos de carvões. Entretanto, qualquer relação entre a área de superfície e o número de iodo não pode ser generalizada, pois ela varia conforme as alterações do material, matéria-prima, condições de processamento e distribuição dos poros.

O carvão ativado da casca de dendê (*Elaeis guineensis*) mostrou uma grande área superficial, com número de iodo de 1456 mg.g⁻¹, sendo que Sebastiany¹⁹ encontrou valores próximos para o mesmo tipo de carvão ativado com número de iodo igual a 1420 mg.g⁻¹. Loureiro²⁰ também determinou o número de iodo de quatro amostras de carvão ativado de casca de coco, o número de iodo das amostras variaram entre 654,51 a 465,53 mg.g⁻¹, sendo que o limite mínimo de uso para aplicações em filtros é de 600 mg.g⁻¹ segundo a ABNT NBR 12073:199121.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS)

A fim de se obterem informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos presentes no carvão, suas características microestruturais foram analisadas por MEV acoplada ao EDS, revelando uma composição química elementar aproximada.

A Figura 1 representa as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado de casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*), com imagens retroespalhadas que permitem analisar a composição.

De acordo com a Figura 1, sugere-se que a estrutura carbonácea apresenta buracos na superfície deste material. As variações de tons demonstram composição diferente de elementos químicos. A diferença de composição é devido à diferença de número atômico (Z). Os pontos mais claros indicam elementos com Z maiores.

Ainda para esta imagem, fez-se também a análise por EDS (Figura 2), em que se pode verificar uma quantificação elementar pontual média que relata a existência de alguns elementos presentes na amostra analisada.

Com base na Figura 2, pode-se afirmar que a amostra de carvão ativado é constituída basicamente por carbono, oxigênio, silicato e minerais.

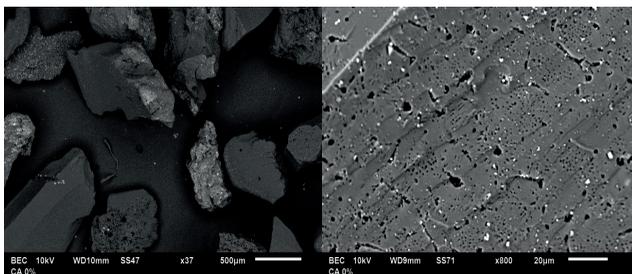


Figura 1. Imagem obtida do carvão ativado de casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*) pelo MEV em um aumento de x37 e x800.

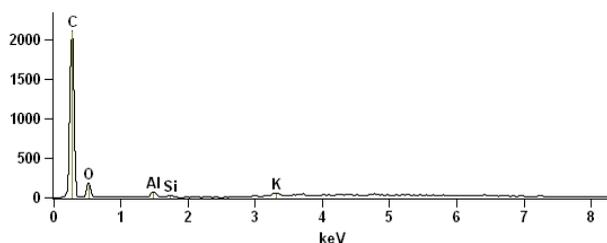


Figura 2. Espectro da análise da energia dispersiva (EDS) da amostra de carvão ativado de casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*).

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS IMPREGNADOS DO CARVÃO ATIVADO

O objetivo da impregnação era obter amostras de carvão ativado com prata nas concentrações de 0,025%, 0,1% e 0,25%. Para avaliar o processo de impregnação e quantificar o metal, foram preparados padrões e construiu-se uma curva de calibração (Figura 3). Os resultados das porcentagens de prata teórica e experimental estão na Tabela 1.

A faixa para a curva foi escolhida com base na janela de concentração das amostras que variaram de 0,025% a 0,25%, o que equivale a uma variação de 25 a 250mg/L. A partir das diluições utilizadas, a curva de calibração construída apresentou coeficiente de correlação de 0,99916.

Os resultados mostraram que as porcentagens de prata impregnadas nas amostras apresentaram algumas poucas variações em relação às concentrações teóricas e coeficiente de correlação próximo de 1. O valor mais distante da concentração teórica é da amostra de 0,0295% que pode ser devido à análise de uma

amostra com impregnação de prata não homogênea na superfície do carvão ativado. Entretanto, os resultados foram satisfatórios, mostrando concentrações reais de prata nas amostras.

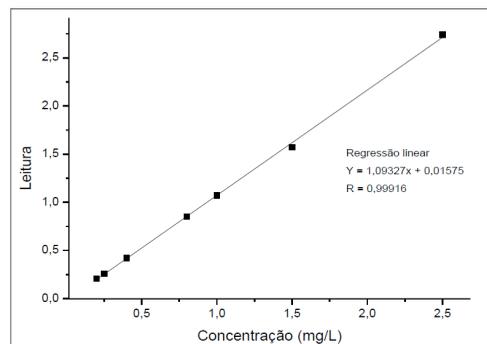


Figura 3. Curva de calibração para quantificação de prata impregnada nas amostras de carvão.

Tabela 1. Porcentagem de prata teórica, experimental e desvio padrão.

% de Ag teórica	% de Ag Experimental	Desvio padrão (σ)
0,025	0,0295	0,0010
0,100	0,0845	0,0014
0,250	0,2214	0,0014

ENSAIOS DE CRESCIMENTO DE BIOFILME

Foram construídos dois filtros para cada amostra de carvão. Para melhor análise dos resultados da contagem das UFC da *P. aeruginosa* nas amostras, foi construída a Tabela 2 e o Gráfico 1.

Tabela 2. Resultado da contagem de UFC/mL das amostras de carvões ativados sem prata (CA 0% m/m) e impregnados com prata (% m/m).

Amostra (% de Ag)	UFC/mL
0	> 3,0x10 ⁷
0,0295	> 1,5x10 ⁶
0,0845	6,8x10 ⁵
0,2214	1,9x10 ⁵

O número de colônias na solução da água de prova usada na filtração, foi determinada e apresentou contagem de $2,0 \times 10^8$ UFC/mL, que quando comparada a contagem de $3,0 \times 10^7$ no filtro com carvão ativado sem prata já mostra uma diminuição de 1 Log. Ao se analisar os resultados das amostras de carvão quando se compara os valores dos carvões sem prata e com prata, há uma diferença de 1 log para o carvão 0,0295% e de 2 log para as demais amostras.

Sebastiany¹⁹ avaliou o efeito antimicrobiano do carvão ativado da casca de coco de dendê impregnado com 0,0280% e 0,0662% (m/m) de prata, frente à mesma bactéria, e verificou contagem de $1,6 \times 10^4$ UFC/mL para a menor concentração do metal e $2,8 \times 10^5$ UFC/mL para a maior, sugerindo que o tempo de filtração teve implicação fundamental na contagem das colônias, já que no filtro contendo a maior concentração do metal, apresentou maior tempo de filtração e conseqüentemente quantidade de colônias superior. Entretanto alude-se que os resultados não apresentaram diferenças significativas e uma concentração de prata ótima para trabalho.

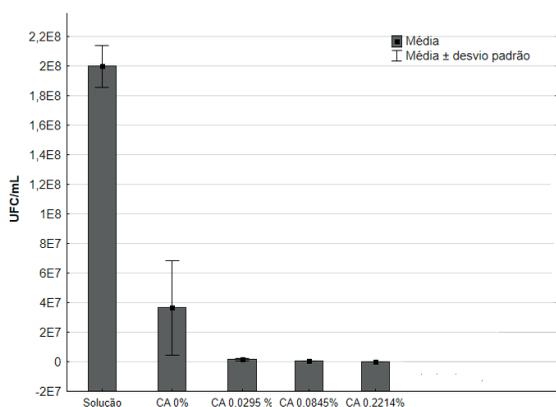


Gráfico 1. Resultados da contagem das UFC/mL da água de prova e dos filtros com carvões ativados sem e com prata impregnada.

Conforme análise do Gráfico 1, verifica-se que as colônias da bactéria *P. aeruginosa* diminuíram com o aumento da concentração de prata. Essa observação está em acordo com o estudo de Kora e Arunachalam¹⁶ com nanopartículas de prata, onde é evidenciado que a atividade

bactericida das nanopartículas do metal dependem tanto da sua concentração quanto do número de bactérias iniciais. A prata impregnada mostrou potencial atividade bacteriostática devido ao resultado linear nas amostras com diferentes concentrações, conservando o mesmo log e inibindo o desenvolvimento da *P. aeruginosa* reforçando que o uso da prata tem um papel fundamental em filtros domésticos.

Ribeiro²² preparou carvões ativados impregnados com íons prata em diferentes concentrações e por métodos variados, realizando posteriormente testes para avaliar a ação antimicrobiana frente aos microrganismos *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* pelo método de difusão direta. Os resultados confirmaram que a prata é um importante agente antibacteriano, indicando versatilidade para outras cepas que não a *P. aeruginosa*.

Conclusão

O carvão ativado da casca de coco de dendê (*Elaeis guineensis*) apresentou uma porosidade alta, considerando o resultado da análise de número de iodo, mostrando grande área superficial e presença de minerais solúveis. Sugere-se que a prata impregnada no carvão ativado se encontra na forma metálica, mostrando atividade bacteriostática, ao diminuir o número de colônias de $>3,0 \times 10^7$ para $1,9 \times 10^5$ UFC/mL da bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, detendo seu crescimento e dificultando a sua proliferação.

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. Pereira, W. S., Freire R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. Química Nova, vol. 28, 2005.

2. BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, **2011**.
3. Velten, S.; Boller, M.; Köster, O.; Helbing, J.; Weilenmann, H-U.; Hammes, F. Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter. *Water research*, vol 45, p. 6347-6354, **2011**.
4. Islam, M. M.; Masum, S. M.; Mahub, K. R.; Haque, M. Z. Antibacterial Activity of Crab-Chitosan against and *Escherichia coli*. *Journal of Advanced Scientific Research*. p. 63-66, **2011**.
5. Pedro, N. A. R.; Brígido, B. M.; Badolato, M. I. C.; ANTUNES, J. L. F.; OLIVEIRA, E. Avaliação de Filtros Domésticos Comerciais para purificação de Águas e Retenção de Contaminantes Inorgânicos. *Química Nova*, vol. 20, nº2, p.208-212, Março/Abril, **1997**.
6. Guerra, N. M. M., Otenio, M. H.; Silva, M. E. Z.; Guilhermetti, M.; Nakamura, C. V.; Ueda-Nakamura, T.; DIAS FILHO, B.P. Ocorrência de *Pseudomonas aeruginosa* em água potável. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Maringá*, vol. 28, n. 1, p. 13-18, Janeiro/Março, **2006**.
7. Cavassin, E. D.; Belei, R. A.; Pachenski, L. R.; Oliveira, C. H.; Carrilho, C. M. D.; Perugini, M. R. E. Análise microbiológica de água filtrada por filtros domésticos em ambiente hospitalar. *Semina: Cio Biol. Saúde, Londrina*, vol. 20/21, n. 2, p. 49-56, jun. **1999/2000**.
8. Chaves, L. C. D. Estudo da Cinética de Formação de Biofilmes em Superfícies em Contacto com Água Potável. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente)*, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, **2004**.
9. Xavier, J. B; Picioreanu, C.; Almeida, J. S.; Van Loosdrecht, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. *Biomatemática - Modelação da estrutura de Biofilmes (Boletim de Biotecnologia)*, nº. 76, p.2-13, **2003**.
10. Ferreira, J. A. B. Diversidade genética, perfil de resistência aos antimicrobianos e produção de biofilmes de amostras de *Pseudomonas aeruginosa* isoladas da água utilizada em unidades de terapia renal substitutiva. *Dissertação de mestrado*, Rio de Janeiro, **2009**.
11. Paviani, E. R.; Stadinik, C. B.; Heinek, I. Estudo da Epidemiologia e Perfil de Sensibilidade da *Pseudomonas aeruginosa*. *Infarma*, vol. 15, 11-12, Novembro/Dezembro, 2003 - Janeiro/**2004**.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Aparelho para melhoria da qualidade de água de uso doméstico – Aparelho por gravidade. NBR 15176: Rio de Janeiro, **2004**.
13. Araujo, E. A. Caracterização físico-química e ação antimicrobiana de nanopartículas de prata obtidas por uma nova síntese. *Tese (Doutorado)*, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, **2010**.
14. Clemo, B. Ultra-Fresh Silpure A nova geração antimicrobiana baseada na nanotecnologia da prata. *Química Têxtil*, n.80, p. 14-18, setembro, **2005**.
15. Dizaj, S.m.; Lotfipour, F. Barzegar-Jalali, M.; Zarrintan, M.h.; Adibkia, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, v. 44, **2014**. p.278–279.
16. Kora, A. J.; Arunachalam, J. Assessment of antibacterial activity of silver nanoparticles on *Pseudomonas aeruginosa* and its mechanism of action. *World J Microbiol Biotechnol* 27, p.1209–1216, **2011**.
17. Astm D 4607 – 94; Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon; (Reapproved 1999).
18. Mitsumori, N.; Takeda, C.; Miyasaco, H. Nippon Shinyaku Company, Limited (Kyoto, JAPAN). Method of treating silver impregnated activated carbon. United States Patent US 4045553. **1977**.
19. Sebastiany, L. K. Atividade antimicrobiana de carvão ativado impregnado com prata. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual de Goiás, **2013**.
20. Loureiro, L. F. Avaliação de adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isoterma de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, **2012**.
21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio. NBR 12073: Rio de Janeiro, **1991**.
22. Ribeiro, G.v. Obtenção de Carvão Ativado Impregnado com Prata para Fins Bactericidas. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade de Santa Maria, **2014**.

Lorena F. de Souza^{1*}, Letícia K. Sebastiany³, Plínio L. F. Naves² & José D. R. Campos².

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

Anápolis, GO, Brasil

² Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil

³ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rod. Washington Luís Km 235- SP-310, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

*E-mail: lorena99390262@hotmail.com

Estudo de Análise de Combustíveis Seguindo o Padrão Exigido pela Agência Nacional do Petróleo

Jonathan G. Gomes, Marcos V. A. Oliveira, Márcio J. Dias, Rosemberg F. N. Rodrigues, Lorena F. S. Oliveira, Vítor S. Menezes & Eduardo C. M. Faria

O objetivo deste trabalho foi analisar a composição do etanol hidratado, gasolina C e óleo diesel S-500 em um posto da cidade de Anápolis-GO, utilizando como parâmetro normas técnicas e resolução de nº 9 da ANP. Para tanto, foram coletadas 4 amostras de cada um dos combustíveis em estudo. A partir das análises realizadas, foram comparados os valores médios encontrados com os índices permitidos pela ANP, e pôde ser comprovado que nenhum dos combustíveis analisados estavam fora das especificações permitidas para comercialização. Logo, conclui-se que o posto estudado está fora das estatísticas goianas de irregularidades na comercialização de combustíveis, e que os combustíveis são de boa qualidade, não prejudicando o desempenho na queima desses combustíveis pelos automóveis.

Palavras-chaves: *análise; combustíveis; qualidades.*

The objective of this work was to analyze the composition of hydrous ethanol, gasoline C and diesel oil S-500 in one of the city of Anápolis-GO, using as technical parameters parameter and resolution number 9 of the ANP. For this, 4 samples of each of the fuels under study were collected. From the analyzes performed, the average values found were compared with the rates allowed by the ANP, and it can be verified that none of the analyzed fuels were outside the specifications allowed for commercialization. Therefore, it is concluded that the station studied is outside the statistics of irregularities in fuel sales, and that fuels are of good quality and do not affect the performance of these fuels by automobiles.

Key-words: *analysis; fuels; quality.*

Introdução

As propriedades físico-químicas dos combustíveis podem ser alteradas com a adição de um novo composto, como os solventes ou pelo excesso de outro combustível que já seja presente naturalmente, sendo possível considerar qualquer alteração na composição química do combustível como uma adulteração. De acordo com Marques, essas adulterações trazem consequências, como: aumento do consumo de combustível, agressão aos componentes do sistema de alimentação do veículo e alteração do desempenho do motor. Além disso, suas consequências chegam ao meio ambiente, com emissões de gases de combustão nocivos, como derivados de NOx e SOx, causadores de chuva ácida, e monóxido de carbono CO, que é altamente asfíxiante¹.

Dessa forma, o uso de combustíveis adulterados traz inúmeras consequências, podendo provocar um mau funcionamento dos motores e o aumento no consumo com possíveis danos ao sistema de alimentação do veículo, resultando em gastos para o proprietário.

Não somente para os veículos e seus donos existem consequências, mas também para os postos revendedores de combustíveis, onde as penalidades estipuladas pelo órgão fiscalizador Agência Nacional de Petróleo (ANP) variam desde interdição de bicos e tanques até multas severas que se alteram de acordo com as normas de cada município.²

No entanto, noticiários apontam, com grande frequência, aumento da má qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil, devido a adulterações, mesmo com as intensas fiscalizações realizadas pela ANP. Esses dados causam preocupação à ANP, pois estas não conformidades nos combustíveis podem causar danos e falhas aos motores dos veículos, prejudicando o desempenho do automóvel e onerando o consumidor.^{3,4}

Pode-se dizer que o monitoramento da qualidade dos combustíveis é uma forma de cumprir uma função precípua da administração pública – defesa dos interesses da coletividade – por meio da proteção dos direitos do consumidor e dos interesses da sociedade no que se refere à oferta de combustíveis que atendam às exigências técnicas e ambientais (LIMA, 2012, p.9).

Para identificar possíveis combustíveis adulterados no Brasil, a ANP criou, em 1998, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), sendo este programa uma ferramenta grande importância no controle da qualidade dos combustíveis comercializados no território nacional, programa que colabora para a redução dos índices de não conformidade dos produtos comercializados.⁵

Mesmo com os esforços do órgão que controla os combustíveis no Brasil, ainda existem muitos índices de não conformidade. Em Goiás, no segundo semestre de 2016, uma fiscalização do Programa de Proteção e Defesa do Consumidor (PROCON), em conjunto com a ANP, recolheu 80 amostras dos combustíveis: óleo diesel, etanol e gasolina C, sendo que dentre estas, em 13 amostras foram encontradas não conformidades, ou seja, 16,25% um índice bastante preocupante.⁶

Diante do exposto, este trabalho objetivou o estudo de análise de combustível, seguindo o padrão exigido pela ANP. Em seguida, foi feita uma comparação dos resultados com tabelas de níveis permitidos de acordo com a resolução ANP nº 9, verificando se os combustíveis comercializados no posto onde foram recolhidas as amostras estão ou não em conformidade com as normas da ANP.

Referencial Teórico

Atualmente, no Brasil, os principais combustíveis comercializados em postos de combustíveis são: diesel s-500, etanol, e gasolina C, sendo que os dois primeiros são derivados do petróleo e obtidos por meio do refino dele, onde a gasolina é o derivado de maior importância econômica não só no Brasil, mas no mundo. Já o etanol é produzido a partir da fermentação de açúcares, em que a matéria-prima de maior utilização é a cana-de-açúcar. Assim, o álcool é utilizado de duas formas: etanol anidro, que é um componente de mistura para a formação da gasolina C na proporção de 27% de álcool em 73% de gasolina A; e etanol hidratado, que é um combustível acabado de grande utilização.^{7,8,9}

Existem dois tipos de gasolinas: a de tipo A, que é agasolina pura, produzida em refinaria ou petroquímica que não é comercializada em postos de combustíveis no Brasil. O outro tipo de gasolina é a C, comercializada em postos de combustíveis, é uma mistura da gasolina A com mais 27% de etanol anidro.¹⁰

Em relação ao óleo diesel, existem dois tipos predominantes: o S-500 e o S-10. Ressalta-se que a diferença entre os dois é a quantidade de enxofre, sendo que o S-500 possui 500 ppm, ou seja, (500 partes por milhão) e o S-10¹⁰ ppm20. Ainda é importante evidenciar que o diesel utilizado nesse estudo foi o S-500.

A queima de combustíveis fósseis representa grande parte das emissões de gases do efeito estufa por meio do dióxido de carbônico (CO₂). Assim, a gasolina polui menos que o óleo diesel, devido à sua composição de hidrocarbonetos, possuindo nível mais leve de hidrogênio e carbono em relação ao segundo combustível. Evidencia-se ainda que a gasolina é formada por moléculas de menor cadeia carbônica, que fica normalmente entre 4 e 12 átomos de carbono, já o diesel contém entre 12 e 22 átomos de carbono.¹¹

Dos três combustíveis de maior comercialização no Brasil (diesel S-500, etanol e gasolina), o etanol vem sendo considerado o que menos prejudica o meio ambiente, pois além de ser um combustível de fonte renovável, ele produz em média 25% menos de monóxido de carbono (CO), 35% menos óxido de nitrogênio (NO) quando comparado à gasolina C. Ainda segundo a Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA), o etanol emite 70% menos dióxido de carbono que a gasolina C. Portanto, o diesel é o combustível que mais polui, correspondendo a 53% das emissões de CO₂, além de possuir alta concentração de enxofre.^{11,12}

Apesar de o etanol hidratado emitir menor quantidade de gases de efeito estufa, sua produção traz diversos impactos ambientais, como: redução da biodiversidade, compactação do solo, contaminação de águas e consumo intenso de óleo diesel que ocasiona a emissão de grande quantidade de gases. Outro impacto relevante, causado pelo etanol,

sobretudo na sua produção, é o desmatamento provocado devido às grandes áreas preparadas para o cultivo da cana-de-açúcar. Diante do fato, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), em 2015, informou que a área destinada à plantação de cana-de-açúcar no Brasil foi de 8.995,5 mil hectares causando grande desmatamento.^{13,14}

Em pesquisa realizada pelo Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores (SINDIPEÇAS) juntamente à Associação Brasileira da Indústria de Autopeças (ABIPEÇAS) aponta que o número da frota circulante no Brasil, em 2015, era de 42,6 milhões de veículos, evidenciando um aumento de 2,5% quando comparado ao ano de 2014¹⁶. O estudo por tipo de combustível aponta que os veículos flex, ou seja, veículos que podem utilizar tanto gasolina C como etanol hidratado são os que predominam em circulação, representando 57,2% do total da frota; em seguida, os veículos que utilizam somente a gasolina C perfazem 31,7% do total de veículos circulando, logo em seguida aparecem os veículos movidos a óleo diesel com 9,8% e, por fim, os que utilizam somente o etanol hidratado com apenas 1,2% da frota circulante no ano de 2015.^{15,16}

A instabilidade econômica vigente em nível nacional e internacional que afeta todos os setores econômicos, conseqüentemente as vendas de combustíveis faz com que existam elevações constantes nos preços. Diante destas circunstâncias, os consumidores buscam por produtos com valor abaixo do praticado visando à necessidade imediata e, por vezes, consomem combustíveis de qualidade inferior que podem prejudicar o funcionamento do veículo.

Alguns postos de gasolina, com o intuito de desbancar a concorrência e obter lucros de formas fraudulentas, diminuem excessivamente o preço da gasolina realizando adulterações e misturas, despertando a desconfiança dos consumidores e da ANP. A ANP, por sua vez, destaca, em sua Resolução de nº 9, que qualquer consumidor que se sentir lesado em relação à qualidade do combustível tem o direito de exigir o teste do combustível ao revendedor no ato do abastecimento.⁷

Conforme o site QC Veículos (2017), e a Revista Auto Esporte (2015) quando o combustível sofre algum tipo de adulteração, que pode ser adição de etanol na gasolina, adição de água no etanol ou adição de solventes na gasolina e no etanol, causa interferência diretamente na mistura ar/combustível que chega à câmara de combustão.^{19,20}

Portanto é muito importante a utilização de combustíveis de qualidade, pois usar combustível de baixa qualidade ou adulterado pode trazer diversos danos aos veículos. Um combustível adulterado provoca um mau desempenho do motor e o aumento no consumo, além de danificar peças como: bomba de combustível, bicos injetores, velas, catalisador, sonda lambda, entre outros. Por sua vez, danos nesses componentes podem gerar gastos com a manutenção e reparo das peças danificadas.¹⁷

Para maior controle na qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil, a ANP criou, em 1998, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), com abrangência em todo o território nacional, fazendo o controle por meio de análises diárias dos combustíveis. Os postos que estão comercializando combustíveis fora dos níveis de conformidades podem ser autuados e até mesmo interditados. Além disso, têm o nome exposto em uma lista disponível no site da ANP, contendo todos os postos autuados ou interditados durante cada ano.^{3, 5}

O PMQC é um dos maiores do mundo quando comparado a outros programas de controle de qualidade de combustíveis existentes na atualidade⁵. Esse programa tem como principal objetivo a identificação dos focos de não conformidade e os indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados, projeto que tem sido bastante eficaz.³

Instrumento comprovadamente eficaz no controle da qualidade dos combustíveis, o programa vem sendo decisivo para a redução sistemática dos índices de não conformidade. Graças ao PMQC, a média nacional anual de irregularidade caiu de 10,7% em 2000, para 2,2 em 2010 (Prado Filho; 2010, p.4).

Dados obtidos na revista Qualidade dos Combustíveis no Brasil apresentam a região Centro-Oeste com as maiores incidências de não conformidades, são elas: o alto índice de etanol na gasolina tipo C, representando 65,8% das ocorrências, em seguida, o teor alcoólico inadequado do etanol, representando 48,0% das não conformidades, e por fim, o óleo diesel que teve o aspecto fora das conformidades, representando 47,7% das irregularidades.

Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de averiguar a qualidade dos combustíveis comercializados em um posto de combustíveis da cidade de Anápolis – Goiás. As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos da ANP, e os procedimentos executados de acordo com Normas Brasileiras de Regulamentação, dentre elas: NBR 7148 (Massa específica), NBR 13992 (teor de etanol anidro na gasolina) e NBR 5992 (teor alcoólico).

Para tanto, foram realizadas as análises dos três tipos de combustíveis em um posto revendedor de Anápolis-GO: óleo diesel S-500, etanol e gasolina C, sendo que para cada tipo de combustível foram recolhidas 4 amostras, totalizando 12 ao final das coletas. Foram realizadas as seguintes verificações:

Para o diesel:

- Verificação visual do aspecto e cor;
- Verificação da massa específica a 20°C.

Para o etanol:

- Verificação visual do aspecto e cor;
- Verificação da massa específica a 20°C;
- Verificação do teor alcoólico.

Para a gasolina:

- Verificação visual do aspecto e da cor;
- Verificação da massa específica a 20°C;
- Verificação do teor de etanol na gasolina.

Os combustíveis analisados (diesel s-500, etanol, e gasolina C) foram coletados em um posto na cidade de Anápolis. Para tanto, coletaram-se 4 amostras em um intervalo de 15 dias entre uma e outra. Em cada coleta, foram retiradas para análise

3 amostras, nas quais, as 3 primeiras foram destinadas para análise no dia 01/09/2017, e as 3 últimas no dia 16/10/2017.

Materiais Utilizados

- Proveta de 1000 ml, utilizada para a verificação visual do aspecto, da cor e massa específica a 20°C, para os três tipos de combustíveis.
- Proveta de 100 ml com tampa de vidro, usada para a determinação do percentual de etanol etílico anidro na gasolina C.
- Termômetro com variação de -10°C a 50°C com subdivisões de 0,2°C ou 0,5°C, tal termômetro deve ser aprovado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) segundo as portarias n°3 de 10/01/2002, n°245 de 17/10/2000 e de n°442 de 23/11/2011, este termômetro é utilizado para a verificação da massa específica a 20°C no combustível etanol.
- Termômetro tipo “I” com variação de -10°C a 50°C com subdivisões de 0,2°C ou 0,5°C, termômetro esse que deve ser aprovado pelo INMETRO segundo as portarias n°71 de 28/04/2003 e n°441 de 23/11/2011, este termômetro é utilizado na verificação da massa específica a 20°C nos combustíveis: diesel e gasolina.
- Densímetros de vidro graduados, de acordo com a especificação American Society for Testing and Materials ATSM E-100, aprovado pelo INMETRO segundo as portarias n°201 de 21/08/2000 e n° 288 de 12/06/2012, com as seguintes escalas descritas de acordo com o Quadro 1:

Quadro 1. Densímetros utilizados para as análises.

PRODUTO	ESCALA DE MASSA ESPECÍFICA - g/cm ³
Gasolina	(0,700 a 0,750 g/ml) e (0,750 a 0,800 g/ml) Com subdivisões de 0,0005 g/ml
Diesel	(0,800 a 0,850 g/ml) e (0,850 a 0,900 g/ml) Com subdivisões de 0,0005 g/ml
Etanol	(0,750 a 0,800 g/ml) e (0,800 a 0,850 g/ml) Ou (0,770 a 0,820 g/ml) Com subdivisões de 0,0005 g/ml

- Tabelas de conversão de massa específica a 20°C.
- Solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10% p/v (100g de sal para cada litro de água).

As análises foram feitas usando os materiais citados, sendo que, todos estavam disponíveis para o uso dentro do posto onde foram coletados os combustíveis. Todas as análises ocorreram no posto revendedor, com o auxílio do gerente que tem a responsabilidade de analisar os combustíveis comprados para revenda.

Resultados e Discussões

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados encontrados nas análises referentes a aspecto, cor, massa específica a 20°C, e a porcentagem de álcool etílico anidro presente na gasolina sendo também demonstrados os valores de tolerância de acordo com a resolução ANP de n°9.

Os dados apresentados na Tabela acima permitem observar que a média para o percentual de etanol etílico anidro presente na gasolina é de 26,75%. Esse valor se encontra dentro do limite permitido que é de 26 a 28 %, com um baixo desvio padrão. Logo pode-se afirmar estatisticamente que os valores médios do percentual de adição de etanol etílico estão próximos da média. Analisando a massa específica a 20°C nota-se um coeficiente de variação de 0,364% valor muito baixo, indicado assim que existe pouca dispersão entre os valores. Após análise da Tabela 1 pode-se concluir que a gasolina estava própria para o consumo.

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados encontrados nas análises referentes ao aspecto, cor, massa específica a 20°C e teor alcoólico, bem como valores de tolerância de acordo com a resolução ANP n° 9 de 07/03/2007 para o etanol.

Conforme dados apresentados na Tabela 2, a média da massa específica a 20° C para o etanol foi de 810 kg/m³, sendo o limite de 802,9 a 911,2 kg/m³, com oscilação de apenas 0,5% do coeficiente de variação – ou seja, pouca dispersão dos valores medidos. Os valores dessa variável medida apresentaram um baixo desvio padrão. Logo conclui-

se que os valores medidos tendem a estar próximos da média. Já analisando teor alcoólico, indicador mais importante para o etanol, o valor médio encontrado foi de 93,0% que também se encontra dentro do limite permitido que é de 92,5 a 95,4 %, com pequenos valores de CV e desvio padrão o que garante pequenas dispersões de valores. Portanto, após análise da estatística descritiva dessas duas variáveis, também se pode

concluir que o combustível etanol hidratado está dentro das especificações estabelecidas pela resolução da ANP.

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados encontrados nas análises referentes ao aspecto, cor, massa específica a 20°C, também apresenta os valores de tolerância de acordo com a resolução ANP nº9 de 07/03/2007 para o óleo diesel.

Tabela 1. Resultados das análises da gasolina C e tolerâncias segundo resolução ANP de nº9

Característica	Especificação Limite		Resultados				Média	CV	DP
	Inferior	Superior	Am1	Am2	Am3	Am4			
Aspecto	-	-	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	-	-	-
Cor	-	-	AM	AM	AM	AM	-	-	-
Massa Específica a 20°C (Kg/m3)	730,0	770,0	740,6	746,4	747,6	746,5	745,2	0,364%	2,73
% de etanol etílico anidro	26,0	28,0	26,0	27,0	27,0	27,0	27,0	1,61%	0,433

Am1, Am2, Am3 e Am4 – Amostra 1, Amostra 2, Amostra 3 e Amostra 4 respectivamente; S/imp. - sem impurezas; AM – amarela; CV – Coeficiente de Variação; DP – desvio padrão.

Tabela 2. Resultados das análises do combustível etanol hidratado e tolerâncias segundo resolução ANP de nº9

Característica	Especificação Limite		Resultados				Média	CV	DP
	Inferior	Superior	Am1	Am2	Am3	Am4			
Aspecto	-	-	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	-	-	-
Cor	-	-	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	-	-	-
Massa Específica a 20°C (kg/m3)	802,9	811,2	809,9	810,3	809,3	810,5	810,0	0,05%	0,458
Teor Alcoólico ° INPM	92,5	95,4	92,8	93,0	93,2	93,03	93,01	0,152%	0,142

Am1, Am2, Am3 e Am4 – Amostra 1, Amostra 2, Amostra 3 e Amostra 4 respectivamente; S/imp. - sem impurezas e CV – Coeficiente de Variação; DP – desvio padrão.

Tabela 3. Resultados das análises do combustível óleo diesel S - 500 e tolerâncias segundo resolução ANP de nº 9

Característica	Especificação Limite		Resultados				Média	CV	DP
	Inferior	Superior	Am1	Am2	Am3	Am4			
Aspecto	-	-	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	Sem/ Imp.	-	-	-
Cor	-	-	Verm.	Verm.	Verm.	Verm.	-	-	-
Massa Específica a 20°C (kg/m ³)	815,0	865,0	848,80	852,00	854,30	858,30	853,35	0,405%	3,46

Am1, Am2, Am3 e mp4 – Amostra 1, Amostra 2, Amostra 3 e Amostra 4 respectivamente; S/imp. - sem impurezas; Verm. – Vermelho; e CV – Coeficiente de Variação; DP – desvio padrão.

Por fim, os dados da Tabela 3 apresentam os resultados das análises do combustível óleo diesel S-500. Tal combustível apresentou um aspecto límpido e/ou sem impurezas para todas as quatro amostras. Analisando a média da massa específica a 20°C, nota-se que o valor encontrado foi de 853,3 kg/m³, ficando assim dentro do permitido pela ANP, em que o limite estipulado é de 815,0 a 865,0, contando também com um baixo desvio padrão indicando que dados estão próximos da média. Sendo assim, após análise estatística, pode-se concluir também que o combustível em questão encontra-se dentro das especificações estipuladas.

Conclusão

De acordo com os indicadores da ANP, 16,25 % dos postos de gasolina no segundo semestre de 2016 apresentaram não conformidades, ou seja, possíveis adulterações dos combustíveis comercializados. No entanto, para as 12 coletas de combustíveis em estudo no posto coletado, sendo 4 de cada tipo (diesel s-500, etanol, e gasolina C), todas estão dentro dos critérios exigidos pela ANP, ou seja, os combustíveis estão de acordo com os padrões especificados, logo podem ser utilizados sem nenhum dano aos veículos.

Ainda, os valores do coeficiente de variação e desvio padrão foram bastante baixos, ou seja, houve pouca dispersão em relação à média. Portanto, em trabalhos futuros sugere-se que sejam aumentadas as quantidades

de amostras para que esses números possam ser mais bem evidenciados.

Referências

- MARQUES, Samantha T. et al. O impacto do uso de combustível adulterado nos motores elétricos de corrente contínua de ímãs permanentes em eletrobombas de combustível. VII SEGeT - Simpósio de Excelência em Gestão Tecnológica - 2010. Acesso em: 25 set. 2018.
- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Cartilha do posto revendedor de combustíveis. - 6 ed. – Rio de Janeiro: ANP, 2017. 22 p.; il.
- Prado Filho, H. R. Qualidade dos combustíveis no Brasil. 2010. Disponível em: <<https://qualidadeonline.wordpress.com/2010/03/03/qualidade-dos-combustiveis-no-brasil/>>. Acesso em: 28 mar. 2017.
- Reis, B. Como você pode verificar a qualidade dos combustíveis? Disponível em: <<http://www.cempecq.iq.unesp.br/como-voce-pode-verificar-a-qualidade-dos-combustiveis/>>. Acesso em: 28 mar. 2017.
- Lima, A. S. Séries Temáticas ANP: O programa de monitoramento da qualidade dos combustíveis - PMCQC. 5. Ed. Rio de Janeiro: Anp, 2012. 52 p.
- G1. Análise aponta adulteração nos combustíveis de 8 postos em Goiás. 2017. Disponível em: <<http://g1.globo.com/goias/noticia/2017/01/analise-aponta-adulteracao-nos-combustiveis-de-8-postos-em-goias.html>>. Acesso em: 30 mar. 2017.
- Fogaça, J. R. V. Combustíveis Fósseis. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/combustiveis-fosseis.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- Ministério Do Meio Ambiente. Combustíveis fósseis são maiores responsáveis pelo efeito estufa. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/informma/item/4125-combustiveis-fosseis-sao-maiores-responsaveis-pelo-efeito-estufa>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

9. Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Etanol. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: 10 abr. **2017**.
10. Lobo, M. T. G. Tudo sobre gasolina. 2002. Disponível em: <<http://www.grupocultivar.com.br/artigos/tudo-sobre-gasolina>>. Acesso em: 17 abr. **2017**.
11. Souza, L. A. Álcool, Gasolina ou Diesel: qual é o maior poluente? Disponível em: <<http://mundoeducacao.bo1.uol.com.br/quimica/alcool-gasolina-ou-diesel-qual-maior-poluente.htm>>. Acesso em: 14 abr. **2017**.
12. Rural, G. (Ed.). Etanol de cana emite 70% menos gás carbônico que gasolina, segundo Embrapa. 2015. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EC1698339-1934,00.html>>. Acesso em: 10 abr. **2017**.
13. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra Brasileira cana-de-açúcar. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_12_17_09_03_29_boletim_cana_portugues_-_3o_leve_-_15-16.pdf>. Acesso em: 20 abr. **2017**.
14. Ramos, N. P.; Luchiani Junior, Ariovaldo. Árvore do Conhecimento Cana-de-Açúcar: Impactos ecológicos. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT1.html>>. Acesso em: 20 abr. **2017**.
15. Automotive Business. Frota circulante no Brasil cresceu 2,5%. 2016. Disponível em: <<http://www.automotivebusiness.com.br/noticia/23905/frota-circulante-no-brasil-cresceu-25>>. Acesso em: 13 abr. **2017**.
16. Sindipeças; Abipeças. Relatório da frota circulante de 2016. Disponível em: <http://www.sindipeças.org.br/sindinews/Economia/2016/RFC_2016.pdf>. Acesso em: 13 abr. **2017**.
17. G1. Abastecer com gasolina adulterada pode causar danos ao veículo. 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/sao-paulo/itapetinga-regiao/noticia/2014/06/abastecer-com-gasolina-adulterada-pode-causar-danos-ao-veiculo.html>>. Acesso em: 13 abr. **2017**.
18. Falco, J. G. Estatística aplicada / Javert Guimarães Falco. Cuiabá: EdUFMT; Curitiba: UFPR, **2008**.
19. Veículos, Qc. Riscos de usar combustível adulterado. Disponível em: <<http://qcveiculos.com.br/riscos-combustivel-adulterado/>>. Acesso em: 13 abr. **2017**.
20. Esporte, Auto (Ed.). Gasolina adulterada traz prejuízos ao motor e aumento do consumo;. 2015. Disponível em: <<http://g1.globo.com/carros/especial-publicitario/shell/mitos-e-verdades-do-combustivel/noticia/2015/03/gasolina-adulterada- traz-prejuizos-ao-motor-e-aumento-do-consumo-entenda.html>>. Acesso em: 13 abr. **2017**.
21. Petrobrás. Óleo diesel. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>>. Acesso em: 20 abr. **2017**.
22. Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR 5992: Etanol combustível — Determinação da massa específica e do teor alcoólico por densímetro de vidro. Rio de Janeiro, p. 6. **2016**.
23. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13992: Gasolina Automotiva- Determinação do teor de etanol anidro combustível (EAC). Rio de Janeiro, p.5. **2015**.
24. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7148: Petróleo e derivados de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. Rio de Janeiro, p.11. **2013**.
25. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 9: Estabelece o regulamento técnico que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo revendedor varejista para comercialização. Rio de Janeiro. **2007**.

Jonathan G. Gomes*, Marcos V. A. Oliveira¹, Márcio J. Dias¹, Rosemberg F. N. Rodrigues¹, Lorena F. S. Oliveira², Vítor S. Menezes² & Eduardo C. M. Faria³

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

² Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Rua Prof. Roberto Mange, Nº 152, CEP 75113-630, Anápolis (GO).

³ Ciências Exatas & Tecnológicas, UEG. BR 153, Km 98, CEP 75133-050, Anápolis, GO.

*E-mail: jonathan-21-@hotmail.com

Remoção de Níquel(II) e Cádmiio(II) em N-Lauroil Quitosana em Soluções Aquosas: Cinética e Isotermas

Aline F. Barcelos, Danillo A. Silva, Camilla L. Vieira & Roberta Signini

Quitosana reagiu com cloreto de lauroil para obter o adsorvente N-Lauroil Quitosana(NLQ). O adsorvente foi usado para estudos de adsorção em solução aquosa de íons de níquel(II) e cádmium. Foram realizados estudos de pH, cinéticos e de equilíbrio. O pH ótimo observado foi de 5,0 e 5,5 para os íons de níquel(II) e cádmium(II), respectivamente. Dos estudos cinéticos, foi observada a cinética de pseudoprimeira ordem. Os dados da adsorção em equilíbrio foram analisados pelos modelos de Langmuir, Freudlinch e Tenkim. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foram 20,1 e 49,3 mg g^{-1} respectivamente para o níquel(II) e cádmio(II).

Palavras-chaves: *N-lauroil quitosana; adsorção; íos níquel(II); cádmio(II).*

Chitosan was functionalized from lauroyl chloride, obtaining Chitosan-N-Lauroyl adsorbents (NQL). The adsorbent was used to study the adsorption in aqueous nickel(II) and cadmium(II) solution, including pH, kinetics and equilibrium dependence. At optimum pH-value of 5.0 and 5.5 for nickel(II) and cadmium(II) ion in NQL, respectively. The kinetics study demonstrated that the adsorption process proceeded according to the first-second-order model. The equilibrium data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Tenkim isotherms models. The maximum adsorption capacities (q_{max}) were 20.1 and 49.3 mg g^{-1} for nickel(II) and cadmium(II) ion, respectively.

Palavras-chaves: *chitosan-N-lauroyl; adsorption; nickel(II); cadmium(II) ions.*

Introdução

A atividade industrial pode gerar condições desfavoráveis ao meio ambiente, contribuindo muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, principalmente, os provenientes de metais tóxicos, o que conduz a sérios problemas de acumulação durante os ciclos ecobiológicos. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações. Entretanto, os metais tóxicos são extremamente nocivos para uma grande variedade de organismos e representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados quimicamente e nem biologicamente, ao contrário são acumulados no ecossistema. Quando absorvidos pelo ser humano, os metais tóxicos se depositam nos tecidos ósseos e gordurosos e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação, podendo provocar doenças.¹⁻³ Apesar dos problemas que os metais podem causar ao ser humano e ao ambiente, não se pode eliminá-los dos processos industriais e, por esta razão, existe a necessidade de estudos em relação à remoção em efluentes de descarte.

São usados para tratar efluentes industriais técnicas de sedimentação, tratamentos eletroquímicos, tratamentos térmicos, tratamentos biológicos, tratamentos físico-químicos,⁴ eletrodialise,⁵ osmose reversa e filtração por membrana.⁶ No entanto, estes métodos podem ser ineficazes ou caros, especialmente, quando os íons de metais pesados estão presentes em águas residuais em baixas concentrações.⁷ Portanto, é necessário outros métodos para minimizar as despesas e tornar mais eficiente o tratamento de efluentes que contêm metais em pequenas quantidades. A adsorção é um método mais adequado para ser utilizado em tratamento de efluentes contendo metais, quando esses se encontram em pequenas quantidades. Uma das vantagens desse método em relação aos outros é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação de metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente em vários ciclos.^{8,9} Tem-se uma larga escala de adsorventes à disposição para serem usados para este fim, como, por exemplo, carvão ativado, argilas,

silicas, dentre outros.¹⁰ Outro tipo de adsorvente, também eficaz e de baixo custo, o que viabiliza o processo, são os chamados bioadsorventes, no qual se podem destacar a quitosana e seus derivados.¹¹⁻¹⁸

A capacidade da quitosana em adsorver metais é devido principalmente à presença de grupos aminos(-NH₂) que estão presentes em sua estrutura¹⁹ e esta capacidade varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de grupos amino²⁰. A quitosana, apesar de ter grande potencial, possui algumas limitações, como estabilidade mecânica baixa, baixa solubilidade, baixa porosidade, baixa resistência térmica e baixa área superficial.²¹ Portanto, uma modificação em sua cadeia poderá solucionar algumas de suas restrições possibilitando aumento da sua aplicabilidade, por exemplo, para a adsorção de metais.

A modificação da quitosana, geralmente, ocorre de maneira mais fácil quando comparados com outros polissacarídeos, isto é devido os seus grupos funcionais amino e hidroxil serem reativos.²² Esses grupos permitem a modificação da quitosana como a acetilação, alquilação, carboximetilação²³ e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas.²⁴ Assim, neste trabalho, produziu-se um derivado de quitosana, a partir da reação da quitosana com cloreto de lauroila obtendo o N-lauroil quitosana e utilizou este adsorvente para a adsorção de íons metálicos níquel(II) e cádmio(II).

Metodologia

Síntese e Purificação N-Lauroil Quitosana (NLQ)

Foram suspensos 10g de quitosana em 600 mL de solução ácido acético 1% (v/v), a suspensão foi mantida sob agitação mecânica durante 24 horas. Posteriormente, foi ajustado o pH com hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹ para atingir pH 6,8-7,0. Em seguida, adicionaram-se lentamente 5,0 mL de cloreto de lauroila e deixados sob agitação mecânica por 6 horas com rotação de 1250 rpm. Posteriormente, foi ajustado novamente o pH com hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹ para atingir pH 6,8-7,0. Por fim, foi adicionado etanol até a precipitação completa. O gel expandido (precipitado)

foi filtrado e lavado abundantemente com acetona e seco à temperatura ambiente.

Para purificação da amostra, foi utilizado o sistema Soxhlet, no qual as amostras permaneceram sob refluxo durante 48 horas em 200 mL de metanol P.A. Posteriormente, as amostras foram secas à temperatura ambiente e trituradas, por meio do almofariz e pistilo de porcelana, até atingirem o tamanho 600 μm medidos por uma peneira.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Efeito do pH na adsorção de íons metálicos em N-lauroil quitosana

Para avaliar o efeito do pH, foram preparadas suspensões contendo 25 mg do adsorvente NLQ em 25 mL de solução aquosa do íon metálico com concentração de 100 mg L^{-1} em intervalo de pH de 1,0 a 12,0. A suspensão foi mantida sob agitação a temperatura 25°C pelo período de 2h. Após, as suspensões foram filtradas e diluídas dez vezes para serem analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica AAnalyst 400 da Perkin Elmer. O experimento foi feito em triplicata.

Efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico – Tempo de Equilíbrio e Cinética

Para que se realizasse esse experimento, foi utilizado um condutivímetro marca GEHAKA com o objetivo de monitorar o tempo, contado em relação à condutividade da amostra. 25 mg de N-lauroil quitosana (NLQ) foram adicionados à 25mL da solução de íons metálicos em recipiente que possui 100 mg L^{-1} do metal. A solução foi deixada em agitação e à temperatura ambiente e de tempos em tempo foi medida a sua condutividade.

Equilíbrio de adsorção dos íons metálicos em N-Lauroil quitosana

O estudo de equilíbrio foi conduzido a 25 °C utilizando 25 mg de NLQ em 25 mL de solução do íon metálico, sendo que a concentração do íon metálico na solução variou de 20 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} . A suspensão foi mantida sob agitação contínua durante o tempo de equilíbrio e pH igual 5,0 para o caso do íons níquel(II) e 5,5 para os íons cádmio(II). Após a suspensão, foi filtrada e diluída 10 vezes. Em seguida, foram

realizadas medidas no espectrofotômetro de absorção. Este experimento foi feito em triplicata.

Resultados e Discussão

EFEITO DO PH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A mudança no pH afeta o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais que estão presentes no material. Na Figura 1, é mostrado o efeito do pH na adsorção dos íons metálicos de níquel(II) e cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana (NLQ). No estudo do efeito do pH na adsorção do íon metálico, variou-se o pH de 1,0 até 12,0. Entretanto, observou-se que para a adsorção dos íons metálicos em $\text{pH} \geq 4,5$ ocorreu a dissolução parcial do adsorvente e em $\text{pH} \geq 7,0$ observou-se precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos. A dissolução parcial do adsorvente e a precipitação dos íons metálicos pode comprometer o resultado de adsorção, apresentando erros de análises relativamente grandes e, assim, a faixa propriamente estudada de pH foi de 5,0 a 7,0.

Analisando a Figura 1(a), observa-se que em pH 5,0 a adsorção de íons de níquel(II) foi em torno de 22%. Ao aumentar o pH do sistema de adsorção dos íons de níquel(II) observa-se que ocorre uma diminuição na adsorção e tem-se a um máximo em pH 7,0. Em pH 7,0 observou uma adsorção de íons de níquel (II) de 25,6%, porém neste pH ocorre a precipitação dos íons de níquel(II) o que compromete a análise. Fato semelhante é observado no pH 7,0. Desta forma, o pH ótimo ocorre em 5,0. Na Figura 1(b) que o pH ao qual teve maior remoção de íons cádmio(II) foi em 5,5, cerca de 32%, e de maneira semelhante ao observado para os íons de níquel(II) em $\text{pH} \geq 7,0$ ocorre a precipitação dos íons de cádmio(II).

EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO ÍON METÁLICO

Tempo de Equilíbrio

Foi realizado o estudo do efeito do tempo de contato para os processos de adsorção de íons de níquel(II) e íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana, a fim de determinar o tempo de equilíbrio e a cinética envolvida no processo de adsorção.

O efeito do tempo de contato no processo de adsorção dos íons níquel (II) em N-Lauroil Quitosana pode ser observado na Figura 2(a). Observa-se que a condutividade do sistema diminui bruscamente até próximo de 90 minutos e posteriormente a condutividade diminuiu suavemente e em torno de 150 minutos e a partir deste momento mantém-se constante. Isto sugere que o tempo de equilíbrio dos íons de níquel(II) em N-Lauroil Quitosana ocorre em torno de 150 minutos. Já para o efeito do tempo de contato dos íons cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana pode ser observado na Figura 2(b). Neste caso observa-se que a condutividade do sistema diminui bruscamente até próximo de 75 minutos e posteriormente a condutividade diminuiu suavemente e em torno de 180 e depois se mantém constante. Isto sugere que o tempo de equilíbrio dos íons de cádmio(II) em N-Lauroil

Quitosana ocorre em torno de 180 minutos. O tempo de equilíbrio determina o tempo gasto para saturação dos sítios de ligação do adsorvente, no caso o N-Lauroil Quitosana.

A cinética do processo de adsorção foi determinada empregando modelos de pseudoprimeira ordem,²⁵ pseudossegunda ordem²⁶ e difusão intrapartícula.²⁷ Os parâmetros das regressões lineares para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção de íons de níquel(II) e de íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana estão mostrados na Tabela 1. Observa-se que o modelo cinético que melhor descreve o processo adsorptivo, independente do íon metálico, é o modelo de pseudoprimeira ordem, pois o valor de coeficiente de correlação (R²) foi que mais se aproximou de 1, indicando um bom ajuste.

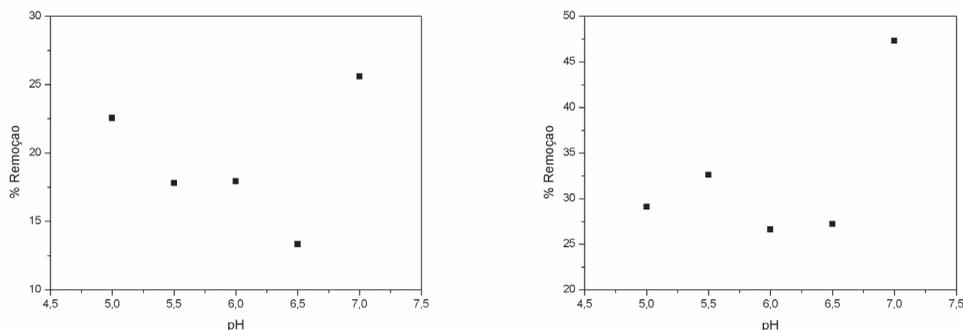


Figura 1. Estudo do efeito do tempo de contato no processo de adsorção de (a) íons de níquel(II) e (b) íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana

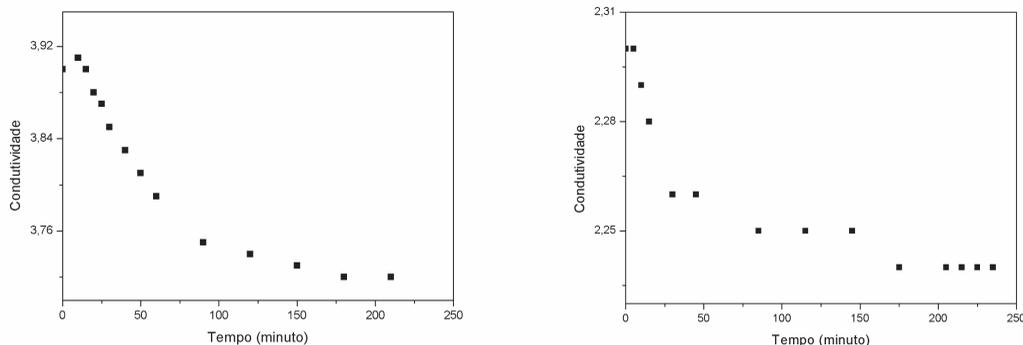


Figura 2. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção de (a) Íons de Níquel(II) e (b) Íons de Cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana.

Tabela 1. Resultados cinéticos de adsorção do íons de níquel(II) e íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana

Íon Metálico	Modelo	qe(mg g ⁻¹)	K1(min ⁻¹)	K2(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Kd(mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	R2
Níquel(II)	Pseudo 1ª Ordem	12,7	0,02	---	---	0,98642
	Pseudo 2ª Ordem	7,3	---	0,01	---	0,84410
	Difusão Intrapartícula	---	---	---	0,98	0,89381
Cádmio(II)	Pseudo 1ª Ordem	3,4	2,9x10 ⁻²	---	---	0,88903
	Pseudo 2ª Ordem	3,9	---	1,6x10 ⁻²	---	0,87604
	Difusão Intrapartícula	---	---	---	3,9x10 ⁻¹	0,83387

ESTUDO DE ADSORÇÃO EM EQUILÍBRIO DE ÍONS METÁLICOS

Nesse estudo, foram empregadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para se tratarem os dados experimentais. A isoterma de Langmuir prevê que a adsorção (recobrimento) ocorra em apenas uma camada molecular (monocamada), sendo que os sítios de adsorção são considerados uniformes e as moléculas adsorvidas não interagem com os sítios ou moléculas vizinhas.²⁸ Assim sendo, a construção da Isoterma de Langmuir (1) se faz a partir de um gráfico C_{eq}/q versus C_{eq} . A linearização dos dados, regressão linear, origina uma equação da reta no qual é possível determinar as constantes de Langmuir (K_L e q_{max}),

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

Em que: C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹); q é a quantidade do metal adsorvido (mg g⁻¹); q_{max} é a quantidade máxima de metal adsorvido (mg g⁻¹); K_L é a constante de Langmuir (L mg⁻¹).

Pode-se analisar o modelo de Langmuir, a partir das constantes K_L e q_{max} , estando essas constantes relacionadas com a energia da adsorção e à capacidade de adsorção máxima. Porém existe ainda outro parâmetro, R_L , chamado parâmetro de equilíbrio que é uma constante adimensional que indica se a adsorção é

ou não favorável. Para valores entre 0 e 1, a adsorção é considerada favorável.²⁹ A constante R_L é definida pela equação 2,

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

Em que: R_L o parâmetro de equilíbrio; K_L a constante de Langmuir (L mg⁻¹); C_0 a concentração inicial mais alta do metal (mg L⁻¹).

A isoterma de Freundlich ocorre, geralmente, em multicamadas diferentemente da monocamada exigida pela isoterma de Langmuir, sendo a primeira uma derivação da segunda na qual se modifica a hipótese de que todos os sítios são equivalentes.³⁰ A construção da Isoterma de Freundlich (equação 3) se faz a partir da linearização de um gráfico $\log q$ versus $\log C_{eq}$,

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad (3)$$

Em que: C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L⁻¹); q é a quantidade do metal adsorvido (mg g⁻¹); $1/n$ é uma constante adimensional relacionada com a intensidade da adsorção, também conhecido como fator de linearidade; K_F é a constante de Freundlich.

Temkin 31 propôs um modelo (Equação 4 e 5) em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato. O modelo de Temkin assume que:

(i) O calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura, devido às interações adsorvato-adsorvente;

(ii) A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

$$q = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_{eq} \quad (4)$$

Sendo

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (5)$$

Em que: B é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção com o número total de sítios; b é o calor de adsorção ($J \text{ mol}^{-1}$); K_T é a constante de Temkin ($L \text{ g}^{-1}$) e R é constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).^{32,33}

Na Tabela 2, são mostrados os resultados das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para o processo de adsorção de íons de níquel(II) e íons cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana.

Baseado no coeficiente de correlação (R^2), o modelo que melhor descreve o processo de adsorção de íons de níquel(II) e de íons cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana foi o de Freundlich, pois o valor do coeficiente de correlação (R^2) obtidos nesta isoterma estão mais próximo de 1, sugerindo que o processo de adsorção é em multicamadas.

Tabela 2. Parâmetros obtidos dos modelos das isotermas de adsorção

Isoterma	Parâmetro	Adsorvato	
		Níquel(II)	Cádmio(II)
Langmuir	qmax (mg/g)	20,1	49,3
	KL ($L \text{ mg}^{-1}$)	0,04	0,01
	RL	0,22	0,50
	R2	0,950	0,982
Freundlich	KF	1,86	0,73
	1/n	0,48	0,63
	n	2,1	1,6
	R2	0,965	0,997
Temkin	KT ($L \text{ g}^{-1}$)	0,33	0,33
	BT	4,51	27,5
	b	549,54	90,1
	R2	0,943	0,983

A partir da isoterma de Freundlich para o processo de adsorção de íons de níquel(II) e íons cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana, obteve-se um valor de KF (constante de Freundlich) igual a 1,86 e 0,73, respectivamente. Para valores de n entre 1 e 10, a adsorção é considerada favorável, 34 neste trabalho ambos os valores de n encontrado para o processo de adsorção estão nesta faixa,

indicando que o processo é favorável. Fato que também é confirmado pelo parâmetro de equilíbrio, RL, a qual considera o processo de adsorção favorável valores de RL entre 0 e 1, sendo que neste o trabalho o valor de RL foi de 0,22 e 0,50, respectivamente, para o processo de adsorção dos íons de níquel(II) e íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana. O valor de RL indica o tipo da

isoterma, ou seja, se a isoterma é irreversível ($RL = 0$), favorável ($0 < RL < 1$), linear ($RL = 1$) ou desfavorável ($RL > 1$).^{29,35} Através da isoterma de Langmuir, observou-se que a capacidade máxima absorvida ($q_{\text{máx}}$) foi de 20,1 mg de íons níquel (II) por grama de N-Lauroil Quitosana e 49,3 mg g^{-1} para o processo de adsorção de cádmio(II). Os valores de q_{max} para os íons metálicos mostra que o adsorvente tem maior afinidade pelo íons de cádmio(II).

Na isoterma de Temkin, obteve-se um valor de KT (constante de Temkin) de 0,33 L g^{-1} independente do íon metálico considerado já o um valor de BT de foi de 4,51 e 27,5 respectivamente para o processo de adsorção dos íons níquel(II) e cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana. Analisando o valor obtido de BT , pode-se perceber que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente devido às interações existentes.³⁶

Considerações Finais

O pH ótimo obtido no processo de adsorção no N-Lauroil Quitosana foram 5,0 e 5,5 para os íons níquel(II) e cádmio(II), respectivamente. O tempo de equilíbrio do processo de adsorção foi de 150 e 180 minutos respectivamente para o processo de adsorção de íons de níquel(II) e cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana. A cinética apresentada para ambos os processos de adsorção foi de primeira ordem. O valor obtido de n obtido pelo modelo de Freundlich e de RL (parâmetro de equilíbrio) sugere-se que N-Lauroil Quitosana apresenta uma adsorção favorável. O valor de q_{max} foi de 20,1 e 49,3 mg g^{-1} respectivamente para o processo de adsorção de íons de níquel(II) e cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana. Dos valores de q_{max} , verifica-se que o N-Lauroil quitosana tem maior afinidade pelos íons de cádmio(II) do que pelo íons de níquel(II).

Agradecimentos

À UEG (bolsa BIP e IC).

Referências

1. Das, S.; Raj, R.; Mangwani, N.; Dash, H.R.; Chakraborty, J. *Microb. Biodegrad. Biorem.* **2014**, *12*, 23.
2. Dias, D.L. Metais Pesados. [s.d.]. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/metais-pesados.htm>> acesso em: 26 jan. **2019**.
3. Ellingsen, D.G.; Moller, L.B.; Aaseth, J. *Copper. Handbook on the Toxicology of Metals*. 4 ed., v. 2, p. 765–786, **2015**.
4. Akcil, A.; Frust, C.; Ozdemiroglu, S.; Fonte, V.; Beolchini, F. *J. Cleaner Prod.* **2014**, *81*, 1.
5. Al-Shannag, M.; Al-Qodah, Z.; Bani-Melhem, K.; Qtaishat, M.R.; Alkasrawi, M. *Chem. Eng. J.* **2015**, *260*, 749.
6. Abdullah, A.Z.; Salamatinia, B.; Kamaruddin, A.H. *Desalination* **2009**, *244*, 227.
7. Kobya, M.; Demirbas, E.; Senturk, E.; Ince, M. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1518.
8. Benasse, J.C.; Laus, R.; Geremias, R.; Lima, P.L.; Menezes, C.T.B.; Laranjeira, D.; Wilhelm-Filho, D.; Favere, V.T.; Pedrosa, R.C. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *51*, 633.
9. Ng, J.C.Y.; Cheung, W.H.; McKay, G. *Chemosphere.* **2003**, *52*, 1021.
10. Costa, C. A.; Schneider, I. A.; Rubio, J. *Eng. Sanit. Ambiental.* **2000**, *5(1/2)*, 19.
11. Almeida, F.T.R.; Ferreira, B.C.S.; Moreira, A.L.S.L.; Freitas, R.P.; Gil, L.F.; Gurgel, V.A. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *15*, 30421.
12. Borsagli, F.G.L.M.; Mansur, A.A.P.; Chagas, P.; Oliveira, L.C.A.; Mansur, H.S. *React. Funct. Polym.* **2015**, *97*, 37.
13. Cui, H.; Chen, J.; Yang, H.; Wang, W.; Liu, Y.; Zou, D.; Liu, W.; Men, G. *Chem. Eng. J.* **2013**, *232*, 372.
14. Dragan, E.S.; Cocarta, A.I.; Dinu, M.V. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 659.
15. Fan, L.; Luo, C.; SUN, M.; LI, X.; QIU, H. *Colloids Surf., B.* **2013**, *103*, 523.
16. Gazargan-Lari, R.; Zafarani, H.R.; Bahrololoom, M.E.; Nemat, A. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45*, 1642.
17. Huang, J.; Xie, H.; Ye, H.; Xie, T.; Lin, Y.; Gong, J.; Jiang, C.; Wu, Y.; Liu, S.; Cui, Y.; Mao, J.; Mei, L. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *138*, 301.
18. Shaker, M.A.; Yakout, A.A. *Spectrochim. Acta, Part A.* **2016**, *154*, 156.
19. Kyzas, G.Z.; Deliyann, E.A. *Molecules.* **2013**, *18*, 6193.
20. Ying, G.; Xiong, W.; Wang, H.; Sun, Y.; Liu, H. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1787.
21. Crini, G.; Badot, P.-M.; Prog. *Polym. Sci.* **2008**, *33*, 399.
22. Rinaudo, M. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603.

23. Shin, Y. Zhu, Y.; Ran, X.; Wang, M.; Su, Y.; Cheng, T. J. Surg. Res. **2006**, 133, 185.
24. Baran, T.; Menten, A. Int. J. Biol. Macromol. **2015**, 79, 542.
25. Ho, Y.; McKay, G. A. Process Saf. Environ. Prot. **1998**, 76, 332.
26. Qiu, H.; LV, L. et al. J. Zhejiang Univ., Sci., A. **2009**, 10, 716.
27. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. Water Res. **2001**, 35, 613.
28. Langmuir, I. J. Amer. Chem. Soc. **1916**, 30, 2263.
29. Fungaro, D.A.; Da Silva, M. G.. Quim. Nova. **2002**, 25(6B), 1081.
30. Atkins P., De Paula J. Físico-química. 8.ed, Editora LTC: Rio de Janeiro, v. 2, **2008**.
31. Temkin, M. J.; Pyzhev, V. Acta Physiochim USSR. **1940**, 12, 217.
32. Monier M.; Ayad, D. M.; Wey, Y.; Sarhan, A. J. Hazard. Mater. **2010**, 177, 962.
33. Zhou, L.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Q. J. Hazard. Mater, **2009**, 161; 995.
34. Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R. Chem. Eng. J., **2011**, 174(2-3), 586.
35. Sadeghi-Kiakhani, M.; Arami, M.; Gharanjig, K. J. Environ. Chem. Eng. **2013**, 1, 406.
36. Zheng, Y.M.; Liu, T.; Jiang, J.; Yang, L.; Fan, Y.; Wee, A.T.; Chen, J.P. J. Colloid Interface Sci. **2011**, 356, 741.

Aline F. Barcelos, Danillo A. Silva,
Camilla L. Vieira & Roberta Signini*

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

*E-mail: roberta.signini@gmail.com

Controle da Adiabaticidade Quântica da Simulação por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello da Molécula do Dimetilcarbonato

Antonio S. N. Aguiar & Solemar S. Oliveira

A dinâmica molecular de Car-Parrinello é uma ferramenta que vem sendo aplicada com grande frequência, uma vez que ela realiza simulações de sistemas moleculares dinâmicos em nível *Ab initio*. Neste trabalho, foi realizado um estudo da estrutura da molécula do dimetilcarbonato para a verificação do controle da adiabaticidade do sistema resultante da simulação através da dinâmica molecular de Car-Parrinello. Inicialmente, as propriedades estruturais da molécula do DMC foram verificadas através de cálculos *Ab initio*, pelo pacote de programas Gaussian 2003, em que foram utilizados o conjunto de base 6-31G* e o funcional de correlação e troca B3LYP. As simulações foram realizadas pelo pacote de programas QuantumEXEPRESSO, em que variou-se a massa fictícia, mantendo-se o tamanho do passo fixo e, em seguida, mantendo-se a massa fictícia fixa e variando o tamanho do passo de tempo.

Palavras-chave: *Car-Parrinello; dimetilcarbonato; adiabaticidade.*

Car-Parrinello Molecular Dynamics is a tool that has been applied with great frequency since it performs simulations of dynamic molecular systems at *Ab initio* level. In this work, a study of the structure of the dimethylcarbonate molecule was carried out to verify the control of the adiabaticity of the system resulting from the simulation through the Car-Parrinello molecular dynamics. Initially, the structural properties of the DMC molecule were verified through *Ab initio* calculations by the Gaussian 2003 program package, using the 6-31G* base set and the B3LYP correlation and exchange functional. The simulations were performed by the QuantumEXEPRESSO software package, where the dummy mass was varied by keeping the size of the fixed step and then keeping the dummy mass fixed and varying the size of the time step.

Keywords: Car-Parrinello; dimethyl carbonate; adiabaticity.

Introdução

A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello¹ foi um método desenvolvido, em 1985, por Roberto Car e Michelle Parrinello para o estudo da evolução temporal de um conjunto de partículas de um sistema molecular, com a finalidade de calcular as propriedades de equilíbrio e transporte de sistemas de muitos corpos através das equações de movimento². O movimento de partículas é descrito pelas equações de movimento mecânico-quânticas, vindas da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi_i = E_i \psi_i \quad (1)$$

em que H opera sobre a função de onda fornecendo a energia E_i . O operador hamiltoniano H descreve a energia cinética eletrônica, a energia cinética nuclear, a energia potencial correspondente à repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo e a energia potencial correspondente à atração elétron-núcleo.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,I'} \frac{Z_I Z_{I'} e^2}{|R_I - R_{I'}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (2)$$

O termo repulsivo $e^2/|r_i - r_j|$ dificulta a resolução analítica do hamiltoniano. Um dos métodos utilizados na resolução deste problema, para a obtenção da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, é a Teoria do Funcional Densidade (DFT), desenvolvida por Hohenberg, Kohn e Sham^{3,4}.

O método de Car-Parrinello combina a Dinâmica Molecular Clássica ao cálculo da estrutura eletrônica, resultando na Dinâmica Molecular Ab Initio. A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (CPMD – Car-Parrinello Molecular Dynamics) calcula as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica e realiza simulações, utilizando a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer^{5,6} para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

O método de Car-Parrinello foi baseada na Lagrangiana estendida

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{R_I\}) + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \quad (3)$$

O primeiro termo é a energia cinética eletrônica, em que μ é um parâmetro de massa fictícia para os graus de liberdade eletrônico, utilizado no controle da adiabaticidade para evitar a troca de energia entre os subsistemas eletrônico e iônico⁷. O termo $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ corresponde à integral do produto escalar e as funções de onda ψ_i são campos clássicos. O segundo termo é a energia cinética nuclear, em que M_I é a massa atômica real e R_I é a coordenada iônica.

O terceiro termo denota o funcional densidade de Kohn-Sham. Quando o sistema se encontra no estado fundamental, gera funções de onda que minimizem o funcional, levando a soluções autoconsistentes para as equações de Kohn-Sham:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = E_{KS} \psi_i(r), \quad (4)$$

com

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r), \quad (5)$$

Em que E_{KS} é o autovalor de Kohn-Sham; $-(\hbar^2/2m) \nabla^2$ é a energia cinética eletrônica; V_{ion} é o potencial repulsivo entre os núcleos; V_H é o potencial de Hartree para os elétrons.

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (6)$$

e

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc} \rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (7)$$

é o potencial de correlação e troca, dado pela derivada de correlação e troca. A otimização do funcional energia de Kohn-Sham é resolvida pelo Recozimento Simulado⁶. No método de Car-Parrinello, a Lagrangiana é baseada na aproximação da densidade local (LDA)^{3,4}, de modo que é

possível que os elétrons executem uma dinâmica fictícia adiabática, com o movimento nuclear.

O quarto termo corresponde à restrição de ortonormalidade orbital $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, de maneira que as restrições na função de onda, leva a “restrições de força” nas equações de movimento^{5,8}, cuja propriedade é fazer com que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície. A matriz Λ_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que garantem as restrições de ortonormalidade. Se a Lagrangiana apresenta valores reais, esta matriz é Hermitiana⁹.

AS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

As equações de movimento do sistema dinâmico são derivadas da Lagrangiana, a partir das equações associativas de Euler-Lagrange, para as posições orbitais e nuclear, resulta nas equações de movimento, nuclear

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} = F_I \quad (8)$$

e eletrônica

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j. \quad (9)$$

Pela Teoria do Funcional Densidade, a quantidade $\delta E_{KS} / \delta \psi_i^*$ é escrita como

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(t)} = \hat{h}^{KS} \psi_i(t). \quad (10)$$

As equações de movimento geradas pelo método de Car-Parrinello conservam energia

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (11)$$

enquanto que a energia física do sistema corresponde à diferença entre a energia conservada e a energia cinética eletrônica

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}). \quad (12)$$

A integração das equações de movimento inicialmente empregadas por Car e Parrinello foram auxiliadas pelo algoritmo *Verlet*^{5,10}. Substituindo $\dot{\psi}_i(t)$ da equação de movimento eletrônica no algoritmo *Verlet*, resulta na equação

$$\psi_i(t + \Delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i(t), \quad (13)$$

onde, Δt é o tamanho do passo; $\psi_i(t)$ é o valor do estado eletrônico no tempo t

$\psi_i(t - \Delta t)$ é o valor do estado eletrônico no passo anterior.

A solução dos multiplicadores de Lagrange nas equações de movimento forçadas foi modelada na aproximação de Ryckaert¹¹. As equações de movimento iônicos são também integradas pelo algoritmo *Verlet*, em que, substituindo $\ddot{\mathbf{R}}_I$ da equação de movimento iônico, obtém-se

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{M_I} \frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (14)$$

Na Teoria do Funciona Densidade, o fator $\partial E_{KS} / \partial \mathbf{R}_I$ é a força de Hellmann-Feynman.

Em 1994, o algoritmo *Velocity-Verlet*^{5,12} foi implementado no método de Car-Parrinello para a integração das equações de movimento. Este algoritmo requer uma maior quantidade de operações e maior armazenamento de dados em relação ao algoritmo *Verlet*. Contudo, ele permite o acoplamento fácil dos termostatos de Nosé-Hoover^{13,14}, além de satisfazer à restrição de ortonormalidade. No algoritmo *Velocity-Verlet* tanto os orbitais $\psi_i(t)$ quanto as velocidades orbitais $\dot{\psi}_i(t)$ são preditos pela força

$$\psi_i(t + \Delta t) = \psi_i(t) + \Delta t \dot{\psi}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \hat{h}^{KS} \psi_i(t) \quad (15)$$

em que $\hat{h}^{KS} \psi_i(t)$ é a força no orbitais.

OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA

A minimização da energia é um processo iterativo que gera um conjunto de coordenadas, levando o sistema a um mínimo de energia potencial. Com isso, as posições atômicas, as distorções nas ligações químicas e nos ângulos entre as ligações, e os contatos de Van der Waals são relaxados. A minimização do funcional energia de Khon-Sham pode ser realizada com o auxílio dos algoritmos Steepest Descent, Damp e Conjugate Gradient^{5,6,15}.

Para a realização da dinâmica molecular de Car-Parrinello, são seguidos os caminhos: é importante que a geometria do sistema tenha uma energia tão próxima quanto possível do estado fundamental. A integração das equações de movimento se inicia, dadas as condições iniciais para $\psi_i(r,0)$ e $R_i(0)$ e as condições iniciais adequadas para as velocidades, de modo que a energia cinética eletrônica fictícia seja pequena o suficiente. Se a massa fictícia μ é pequena o bastante e, contanto que a energia cinética eletrônica fictícia seja muito pequena, as trajetórias iônicas resultantes se aproximam do movimento iônico adiabático e, assim podem-se avaliar as medidas estatísticas adequadas, como na dinâmica molecular microcanônica usual.

Os desvios da aproximação adiabática quântica são esperados sempre que a diferença no espectro de excitação eletrônica é tal que as frequências das transições eletrônicas se tornam iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico^{7,16,17}. O controle da adiabaticidade do sistema molecular é realizado através do parâmetro de massa fictícia μ , ou ajustando o tamanho do passo na integração das equações de movimento. Um passo muito grande na dinâmica molecular pode levar a um resultado não-físico, enquanto que um passo muito pequeno pode aumentar consideravelmente o custo computacional.

CONJUNTO DE BASE DE ONDAS PLANAS

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas^{1,5}, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais¹,

por apresentarem uma formulação matemática particularmente simples e por serem deslocalizadas no espaço, não sendo influenciadas pelas ondas planas de átomos vizinhos, não havendo a necessidade de uma correção nos cálculos, graças ao erro na sobreposição do conjunto de base (BSSE – Basis Set Superposition Error). As ondas planas atuam na expansão da parte periódica dos orbitais, de maneira que os orbitais $\psi_i(r)$ tornam-se funções de Bloch $\psi_{ik}(r)$ ^{5,18}.

Uma das dificuldades associadas ao uso do conjunto de ondas planas é que o número de estados de base muda descontinuamente com a energia de corte E_{cut} . Outro problema é que, se E_{cut} for mantido fixo durante a simulação, qualquer variação no tamanho ou no formato da cela unitária causará uma descontinuidade no conjunto de base de ondas planas. Contudo, este problema pode ser reduzido parcialmente usando conjuntos densos de pontos k , de maneira que o peso ligado a algum estado de base de onda plana particular seja reduzido.

As equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples, quando as ondas planas são usadas como um conjunto de base para as funções de onda eletrônica, de maneira que a energia cinética é diagonal e as variações dos potenciais são descritas em termos de suas Transformadas de Fourier.

PSEUDOPOTENCIAIS

A aproximação do pseudopotencial^{19,20} permite a expansão das funções de onda eletrônica usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas, substituindo os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo em um sistema. A adição dos pseudopotenciais, remove os elétrons do caroço dos cálculos e as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudofunções de onda, minimizando o custo computacional^{21,22,23}.

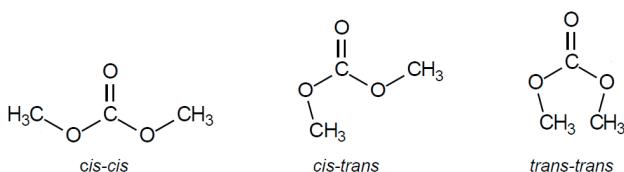
Uma propriedade dos pseudopotenciais é a sua transferabilidade²³, isto é, pseudopotenciais construídos para algum ambiente específico pode ser usado para as mesmas espécies atômicas, mas em um ambiente quimicamente diferente.

Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada²² foram usados em sua forma completamente separável e, em 1993²⁴, foram implementados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt²⁵ na estrutura deste método. Vanderbilt propôs o relaxamento da condição de norma-conservada dos pseudopotenciais, de forma que as pseudo-funções de onda se tornem suaves na região do caroço, reduzindo drasticamente a energia de corte requerida pela introdução de uma condição de ortonormalidade generalizada.

A MOLÉCULA DO DIMETILCARBONATO

O dimetilcarbonato (DMC) é uma substância química com amplas aplicações em diversos ramos da indústria, podendo ser utilizado como aditivo em combustíveis para o aumento da octanagem, solvente (em baterias recarregáveis de íon-lítio), rotas sintéticas (como na síntese de policarbonatos), dentre outras.

O dimetilcarbonato apresenta três estruturas conformacionais²⁸: cis-cis-dimetilcarbonato com simetria C_{2v}, cis-trans-dimetilcarbonato com simetria CS e trans-trans-dimetilcarbonato com simetria C_{2v} (Esquema 1).



Esquema 1. Ilustração de três estruturas conformacionais do dimetilcarbonato.

Estas estruturas diferem entre si apenas pela rotação interna do grupo metila ao redor da ligação C-O²⁶, de maneira que a barreira para esta rotação é muito menor em relação a outras moléculas, como por exemplo, moléculas dos ésteres, devido à grande deslocalização eletrônica.²⁷ O conformero cis-cis-DMC corresponde à estrutura mais estável e o trans-trans-DMC, a menos estável.

Metodologia

A ESTRUTURA CONFORMACIONAL DO DIMETILCARBONATO

Na primeira etapa deste trabalho, foram estudadas as três estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato. Estas estruturas foram construídas com o auxílio dos programas HyperChem Release 7.5 e GausView. Em seguida, foi utilizado o pacote de programas Gaussian 2003, em que foram utilizados o conjunto de base 6-31G* e o funcional de correlação e troca B3LYP. Os resultados foram avaliados com o auxílio do programa GaussView.

Os momentos de dipolo elétrico foram calculados. As cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático foram avaliadas, utilizando-se o método ChelpG. As superfícies dos orbitais de fronteira, também, foram avaliadas para se conhecerem os tipos de ligações que acontecem em cada uma das estruturas conformacionais da molécula do dimetilcarbonato.

O PARÂMETRO DE MASSA FICTÍCIA E O TAMANHO DO PASSO

Para a realização da Simulação, através da dinâmica Molecular de Car-Parrinello, foram utilizadas as massas fictícias 300, 500, 800 e 1500 u.a., com uma massa de corte de 2,5 Ry. O tamanho do passo Δt foi mantido fixo a 0,12 fs. A molécula ficou alojada em uma caixa cúbica de 10 angströms. As funções de onda foram expandidas com o auxílio do conjunto de base de ondas planas, cuja energia cinética de corte foi de 40 Ry. Para a descrição dos efeitos de correlação e troca, foi utilizado o funcional de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP). Para a descrição das interações núcleo-elétron de valência, foram utilizados os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, do tipo blyp-van ak.

Foram realizadas, em seguida, simulações do sistema mantendo-se uma massa fictícia $\mu = 800$ u.a. fixa e variando o tamanho do passo Δt nos valores 0,12, 0,10, 0,07 e 0,06 fs, utilizando-se o mesmo nível teórico que nos sistemas do parágrafo anterior.

A minimização dos sistemas foi realizada com o auxílio dos algoritmos Steepest Descent e Damp nos subsistemas eletrônico e iônico e, em seguida, as equações de movimento eletrônica e iônica foram integradas com o algoritmo Verlet, todos implementados no pacote de programas Quantum-ESPRESSO.

TERMOSTATOS DE NOSÉ-HOOVER

Com a finalidade de verificar a influência dos termostatos de Nosé-Hoover sobre a simulação, foram utilizados quatro sistemas sob as mesmas condições daqueles utilizados no

Teste I do item 2, com a diferença da inserção de termostatos no subsistema iônico, cuja temperatura do sistema foi mantida fixa a 27°C durante a simulação. Na simulação do Teste I do item 2, os sistemas não tinham um controle de temperatura.

Todos os resultados para a propriedade estrutural da molécula nos sistemas avaliados foram obtidos com o auxílio dos programas Visual Molecular Dynamics 1.8.6 (VMD) e SciLab 5.0.2, e tabelados, enquanto que os gráficos foram confeccionados com o auxílio do programa Origin 6.0 Professional.

Tabela 1. Resumo das simulações dos sistemas.

Teste I	Massa Fictícia, μ (u.a.)	Tamanho do Passo, Δt (fs)	Temperatura
Sistema 1	300	0,12	Não controlada
Sistema 2	500	0,12	
Sistema 3	800	0,12	
Sistema 4	1500	0,12	
Teste II	Massa Fictícia μ (u.a.)	Tamanho do Passo Δt (fs)	Temperatura
Sistema 5	800	0,12	Não controlada
Sistema 6	800	0,10	
Sistema 7	800	0,07	
Sistema 8	800	0,06	
Teste III	Massa Fictícia, μ (u.a.)	Tamanho do Passo, Δt (fs)	Temperatura (°C)
Sistema 9	300	0,12	27
Sistema 10	500	0,12	
Sistema 11	800	0,12	
Sistema 12	1500	0,12	

Resultado e Discussão

A ESTRUTURA CONFORMACIONAL DO DIMETILCARBONATO

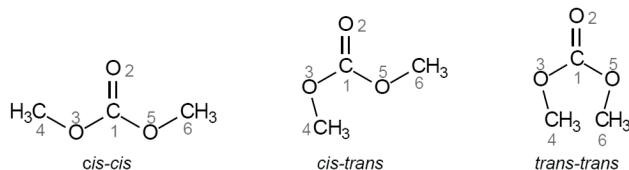
Os cálculos *ab initio*, realizados para a estrutura da molécula do dimetilcarbonato, mostraram que o confômero cis-cis-dimetilcarbonato apresenta uma estrutura mais estável em relação ao cis-trans-dimetilcarbonato (com uma energia 2,64 kcal.mol⁻¹ menor), enquanto que o confômero trans-trans-

dimetilcarbonato corresponde à estrutura menos estável (com uma energia 17,04 kcal.mol⁻¹ maior em relação ao cis-trans). BORODIN e SMITH[29] demonstram este resultado por outra metodologia. Estes resultados são devidos ao impedimento estérico nas conformações da molécula do DMC: no confômero cis-cis, a nuvem eletrônica dos grupamentos metila se encontra a uma distância geométrica relativamente grande em relação, por exemplo, ao confômero trans-trans, o que resulta em um aumento na energia desta última.

Tabela 2. Propriedades Estruturais do DMC por cálculo *Ab initio*.

Propriedades Estruturais		Conformação		
		<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
Comprimento de Ligação (angstrom)	O ₂ = C ₁	1,2242	1,2182	1,2138
	C ₁ - O ₃	1,3611	1,3601	1,3762
	C ₁ - O ₅	1,3610	1,3729	1,3762
	O ₃ - C ₄	1,4527	1,4554	1,4483
	O ₅ - C ₆	1,4528	1,4553	1,4483
Ângulo de Ligação (°)	O ₂ = C ₁ - O ₃	126,4477	122,4354	118,2666
	O ₂ = C ₁ - O ₅	126,4506	125,6369	118,2666
	C ₁ - O ₃ - C ₄	113,9622	119,4075	128,9701
	C ₁ - O ₅ - C ₆	113,9856	113,8875	126,9701

Os cálculos *ab initio* mostraram que na estrutura do *cis-cis*-dimetilcarbonato e do *trans-trans*-dimetilcarbonato, as ligações OC-O e O-CH₃, assim como os ângulos de ligação O=C-O e OC-O-CH₃ são semelhantes, graças à simetria destas estruturas. Já para o conformero *cis-trans*-dimetilcarbonato, as ligações C₁-O₃ e C₁-O₅ apresentam uma ligeira diferença (cerca de 1%) enquanto que os ângulos de ligação O₂=C₁-O₃ e O₂=C₁-O₅ diferem em cerca de 4,6%. Essas diferenças ocorrem devido ao posicionamento dos grupamentos metila, que provocam tensões diferentes na estrutura do *cis-trans*. Os cálculos *ab initio* apontaram, também, que o *cis-trans*-dimetilcarbonato corresponde à estrutura conformacional mais polar da molécula (Esquema 2).



Esquema 2. Ilustração dos cálculos *ab initio* indicando o *cis-trans*-dimetilcarbonato corresponde à estrutura conformacional mais polar da molécula.

SIMULAÇÃO COM PASSO FIXO

Os sistemas moleculares foram simulados sob duas condições: um no ensemble microcanônico (NVE) e outro no ensemble canônico (NVT), respectivamente, mantendo-

se fixo o tamanho do passo ($\Delta t=0,12$ fs) e alterando-se o valor do parâmetro de massa fictícia. Os resultados obtidos para as simulações mostraram que os valores dos comprimentos de ligação, assim como os valores dos ângulos de ligação oscilaram em torno dos valores obtidos para os cálculos *ab initio*, para a molécula do dimetilcarbonato. Observou-se que o conformero *cis-trans* é predominante no ensemble microcanônico, enquanto que no ensemble canônico, a estrutura favorecida é a *cis-cis*.

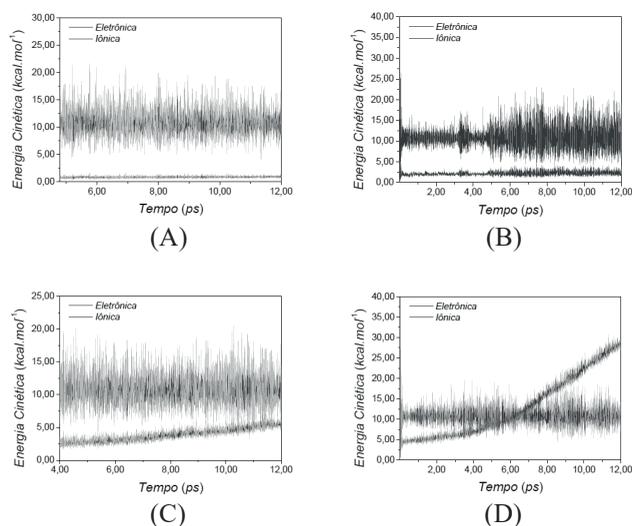


Figura 1. Energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico para massas fictícias. (a) 300 u.a., (b) 500 u.a., (c) 800 u.a. e (d) 1500 u.a., com um passo de tamanho 0,12 fs.

Como resultado da dinâmica molecular, observou-se que, para os ensembles microcanônico e canônico, o controle da adiabaticidade foi perdido com o aumento do valor do parâmetro de massa fictícia. No entanto, para o sistema microcanônico a energia cinética iônica diminuiu devido à diminuição da temperatura do sistema; já no ensemble canônico, a energia cinética se manteve oscilando de forma constante durante a simulação. Ao absorver a energia do subsistema iônico os elétrons do sistema molecular saem do estado fundamental, ou da superfície de Born-Oppenheimer, em direção ao estado de excitação.

A inserção dos pseudopotenciais na dinâmica molecular resultaram em uma diminuição nas energias dos sistemas estudados em cerca de 20% dos valores obtidos pelos cálculos *ab initio*, uma vez que os elétrons do caroço iônico são retirados do cálculo. A energia total produzida no *ensemble* microcanônico é menor que a energia total produzida no *ensemble* canônico, o que era esperado pois o primeiro trabalha à energia constante enquanto que o segundo, não. A diferença entre a maior e a menor energia total no *ensemble* microcanônico é cerca de 25,1 kcal.mol⁻¹ e a diferença entre a energia média total em ambos os ensembles é de 33,0%.

Os sistemas com massa fictícia 300 e 500 u.a. conservam energia, enquanto que os sistemas com massas fictícias 800 e 1500 u.a. não conservam energia. Marx e Hutter[5] mostram que, em geral, o parâmetro de massa fictícia ideal para simulações em dinâmica molecular de Car-Parrinello se encontram na faixa de 500 a 800 u.a., com o passo mantido fixo.

SIMULAÇÃO COM MASSA FICTÍCIA FIXA

Nesta etapa de simulações, a massa fictícia foi fixada a um valor de 800 u.a., enquanto que o tamanho do passo Δt foi variado nos valores de 0,12, 0,10, 0,07 e 0,06 fs, no *ensemble* microcanônico. A escolha desta massa fictícia, uma vez que os resultados anteriores mostraram que a adiabaticidade do sistema, foi mantida e o subsistema iônico se manteve em equilíbrio térmico; porém, foi a massa limite para a perda da adiabaticidade.

Nas simulações realizadas, observou-se que as propriedades estruturais da molécula do dimetilcarbonato não se alteram de modo significativamente importante nas condições analisadas, comparando-se aos resultados anteriores. Os desvios padrão relativos foram 0,13, 0,43 e 0,63 % para as ligações C = O, OC – O e O – CH₃, respectivamente. No entanto, os valores dos ângulos de ligação O₂ = C₁ – O₃ e O₂ = C₁ – O₅ mostram que a molécula do dimetilcarbonato assume uma conformação cis-trans nos sistemas com os passos de 0,12, 0,07 e 0,06 fs.

Observou-se, comparando-se os resultados das simulações desta seção com as da seção anterior, que a molécula assume a conformação menos estável, uma vez que a temperatura na cela é mantida alta. Com isso, o controle

da adiabaticidade do sistema ficou comprometido. No entanto, nos sistemas com tamanho do passo de 0,12 e 0,07 fs as energias cinéticas eletrônica tem um comportamento semelhante, quanto à adiabaticidade. Contudo, a oscilação do subsistema eletrônico tem range menor no primeiro sistema, enquanto que no segundo, a energia cinética é mais estável. Já os sistemas, cujo tamanho do passo é de 0,10 e 0,06 fs, perderam o controle da adiabaticidade, em que se observou uma queda na energia cinética iônica em ambos os sistemas. Isso é, os elétrons absorveram energia do subsistema iônico passando para o estado excitado e saindo da superfície de Born-Oppenheimer.

Os valores encontrados para a energia total dos sistemas estudados não sofreram uma variação consideravelmente alta, o que era esperado, uma vez que as simulações destes sistemas à uma energia fixa, sendo a maior diferença compreendida nos sistemas com tamanho do passo de 0,12 e 0,06 fs, mas chegando a 0,02%; uma diferença insignificante. No entanto, as energias destes sistemas se mostraram com certa dificuldade de se manterem estáveis ao longo da simulação, o que mostra a não conservação de energia.

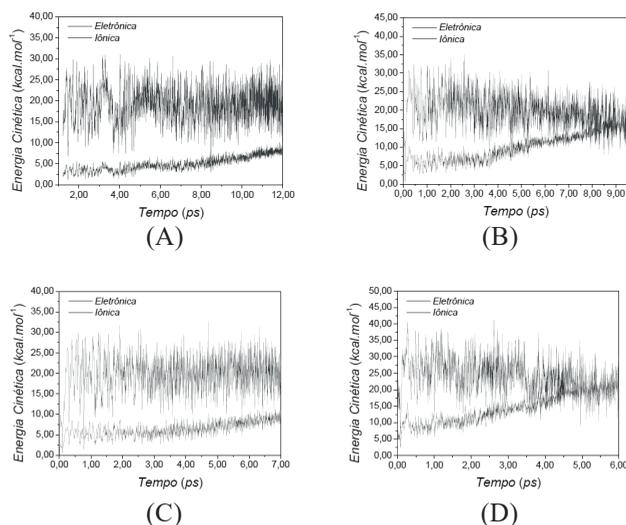


FIGURA 2 – Energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico com massa fictícia 800 u.a. e passo com tamanho (a) 0,12 fs, (b) 0,10 fs, (c) 0,07 fs e (d) 0,06 fs.

Conclusão

As simulações pela dinâmica molecular de Car-Parrinello mostraram que a estrutura conformacional mais observada foi o cis-cis-dimetilcarbonato. No entanto, quando a temperatura da cela de simulação é mantida à uma temperatura mais amena, a molécula do dimetilcarbonato busca o seu estado de menor energia, enquanto que o confômero cis-trans foi observado à temperaturas acima de 50 °C.

A escolha correta do valor do parâmetro de massa fictícia, μ , e do tamanho do passo de tempo de simulação, Δt , implica uma importância fundamental, no que diz respeito à separação adiabática das energias cinéticas iônica e eletrônica. Esta separação é importante, por outro lado, para garantir que os elétrons permaneçam oscilando na região do estado fundamental e produzir resultados físicos satisfatórios ao sistema.

O aumento do parâmetro de massa fictícia, para a simulação de um sistema molecular, gera uma transferência de energia do subsistema iônico para o subsistema eletrônico, resultando na perda do controle da adiabaticidade, podendo levar a resultados errôneos à respeito das propriedades físicas e químicas do sistema em estudo.

Neste trabalho, comprovou-se que a melhor faixa para o estudo da estrutura da molécula do dimetilcarbonato é 300 a 500 u.a., em que valores superiores acarretam na perda do controle da adiabaticidade, resultando em valores não confiáveis para os dados estruturais e termodinâmicos do sistema.

Os termostatos de Nosé-Hoover não desempenham um papel importante no controle da adiabaticidade do sistema, mantendo apenas a temperatura do subsistema iônico controlada. No entanto, os termostatos podem auxiliar nas simulações, cuja temperatura do sistema deve ser controlada, como por exemplo, na verificação do comportamento de um determinado sistema na fusão e na ebulição e até mesmo em reações químicas controladas energeticamente.

A inserção dos termostatos no subsistema eletrônico, porém poderia manter a temperatura fictícia (e assim a energia cinética eletrônica) oscilando na região do estado fundamental

ou na superfície de Born-Oppenheimer. Contudo, termostatos neste subsistema são extremamente sensíveis, o que poderia levar a resultados não-físicos do sistema.

Referências

1. Car, R. e Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, **1985**.
2. Alder, B. J. e Wainwright, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *Journal Chemical Physics*, vol. 27, pág. 1208, **1957**.
3. Hohenberg, P; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, vol. 136, pág. B864, **1964**.
4. Kohn, W. e Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation Effects. *Physical Review*, Vol. 140, pág. A1133, **1965**.
5. Marx, D. e Hutter, J. *Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, **2009**.
6. Kirkpatrick, S.; Gelett, C. D. e Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, vol. 220, pág. 671, **1983**.
7. Tangney, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. *The Journal Chemical Physics*, vol. 124, pág. 044111, **2006**.
8. Fois, E. S.; Penman, J. I.; Madden, P. A. Control of the adiabatic electronic state in ab initio molecular dynamics. *Journal Chemical Physics*, vol. 98, pág. 6361, 1993.
9. Tuckerman, M. E. e Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1302, **1994**.
10. Verlet, L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, vol. 159, pág. 98, **1967**.
11. Ryckaert, J., Ciccotti, G. e Berendsen, J. C. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of n-alkanes. *Journal Computational Physics*, vol. 23, pág. 327, **1977**.
12. Tuckerman, M. E. e Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1316, **1994**.
13. Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, vol. 52, pág. 255, **1984**.

14. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physics Review A*, vol. 31, pág. 1695, **1985**.
15. Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, vol. 64, pág. 1045, **1992**.
16. Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Physical Review A*, vol. 44, pág. 6334, **1991**.
17. Blöchl, P. E.; Parrinello, M. Adiabaticity in first-principle molecular dynamics. *Physical Review B*, vol. 45, pág. 9413, **1992**.
18. Payne, M. C. et. al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, vol. 64, pág. 1045, **1992**.
19. Phillips, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, vol. 112, pág. 685, **1958**.
20. Yin, M. T. e Cohen, M. L. Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical Review B*, vol. 25, pág. 7403, **1982**.
21. Starkloff, T. e Joannopoulos, J. D. Local pseudopotential theory for transition metal. *Physical Review B*, vol. 16, pág. 5212, **1977**.
22. Hamann, D. R.; Schlüter, M. e Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letter*, vol. 43, pág. 1494, **1979**.
23. Goedecker, S. e Maschke, K. Transferability of pseudopotentials. *Physical Review A*, vol. 45, pág. 88, **1992**.
24. Laasonen, K. et. al. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, vol. 47, pág. 142, **1993**.
25. Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, vol. 32, pág. 8412, **1985**.
26. Katon, J. E. e Cohen, M. D. The Vibrational Spectra and Structure of Dimethyl carbonate and Its Conformational Behavior. *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 53, pág. 1378, **1975**.
27. Jones, G. I. L. e Owen, N. L. Molecular Structure and Conformation of Carboxylic Esters. *Journal of Molecular Structure*, vol. 18, pág. 1, **1973**.
28. Collingwood, B.; Lee, H. e Wilmshurst, J. K. The structure and vibrational spectra of methyl chloroformate and dimethyl carbonate. *Australian Journal of Chemistry*, vol. 19, pág. 1637, **1966**.
29. Borodin, O. e Smith, G. D. Quantum chemistry and molecular dynamics simulation study of dimethyl carbonate: ethylene carbonate Doped with LiPF₆. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pág. 1763, **2009**.

Antonio S. N. Aguiar¹ & Solemar S. Oliveria^{2*}

¹Anhanguera Educacional de Anápolis, 75040-080, Anápolis, GO, Brasil.

²Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: solemar@ueg.br

Legislação e Normatização para o Glifosato no Brasil

Denise E. Teixeira, Renata Layse G. de Paula & Hamilton B. Napolitano

Os agrotóxicos, no regime da propriedade intelectual, podem ser classificados como novas moléculas ou princípios ativos passíveis de serem patenteados. Os Tratados, Convenções e Acordos Internacionais estabelecidos entre diversos países visam à convergência de interesses de cooperação econômica para proteção às invenções. O glifosato é o herbicida mais vendido do mundo. As diferentes estruturas cristalinas da molécula glifosato (polimorfismo) permitiram o depósito de distintos registros de patentes. A evolução histórica do sistema internacional de patentes e da legislação interna para agrotóxicos permitem a análise dos registros do herbicida glifosato.

Palavras-chave: *glifosato; polimorfismo; legislação.*

The pesticides, under the regime of intellectual property, can be classified as new molecules or active principles that can be patented. The treaties, conventions and international agreements established between several countries aim at the convergence of interests of economic cooperation to protect inventions. Glyphosate is the world's best-selling herbicide. The different crystalline structures of the glyphosate molecule (polymorphism) allowed the deposit of different patent registers. The historical evolution of the international patent system and the domestic legislation for pesticides allow the analysis of the records of the glyphosate herbicide.

Keywords: *glyphosate; polymorphism; legislation.*

Introdução

A utilização de produtos químicos pela sociedade global está relacionada à adoção de meios considerados essenciais ao alcance de objetivos econômicos e sociais necessários à manutenção da vida, da saúde e da propriedade. Um desses meios vem representado pela introdução dos agrotóxicos (pesticidas, inseticidas, praguicidas, biocidas, acaricidas, nematicidas, defensivos agrícolas etc.) em diversos setores econômicos. Conquanto considerado por muitos um agente poluidor capaz de degradar ecossistemas, contaminar os solos e mananciais e trazer prejuízos à saúde da população, a comunidade científica está diante do difícil papel de comprovar, de forma cabal, o nexo de causalidade entre a utilização de agrotóxicos e os malefícios à saúde humana, aos ecossistemas e à biodiversidade.¹

Segundo a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Lei dos Agrotóxicos), artigo 2º, alíneas “a” e “b”, agrotóxicos e afins são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Incluem no conceito de agrotóxicos as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

O glifosato é o herbicida mais vendido do mundo. No Brasil, no período de 2009 a 2017, o glifosato e seus sais ficaram em 1º lugar no *ranking* dos ingredientes ativos (de agrotóxicos) mais vendidos. O consumo nos anos de 2014 e 2015 foi superior ao dos demais anos, com cerca de 194.939,60 mil toneladas a.a.. As vendas nos anos de 2016 e 2017 foram, respectivamente, de 185.602,22 e 173.150,75 mil toneladas a.a.. Se comparado com o 2º colocado no ranking de vendas, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), que no período de 2014 a 2015 registrou a média de vendas de 48.750 mil toneladas a.a., o glifosato registra o consumo três vezes maior (IBAMA, 2019).²

Os agrotóxicos, no regime da propriedade intelectual, podem ser classificados como novas moléculas ou princípios ativos, passíveis de serem patenteadas garantindo o direito de exclusividade de comercialização às firmas inovadoras com parcelas mais lucrativas do mercado, e os produtos equivalentes, cujas patentes já expiraram, tornando a tecnologia de produção passível de ser explorada por empresas que não possuem capacidade de investimento em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) (PELAEZ et al 2010 *apud* Aenda, 2007).³⁻⁵

Embora a composição química de uma molécula seja a mesma, as propriedades físico-químicas dos polimorfos que a compõem podem ser totalmente distintas, de modo a permitir o registro de patente para cada estrutura identificada. A molécula do glifosato foi pela primeira vez sintetizada em 1970, e descobertas relacionadas a suas diferentes estruturas cristalinas (polimorfismo) permitiram o depósito de distintos registros de patentes. Os Tratados, Convenções e Acordos Internacionais, estabelecidos entre diversos países, visam à convergência de interesses de cooperação econômica. A priorização de investimentos em ciência, tecnologia e inovação permite o aumento de competitividade a abertura de novos mercados. A proteção à propriedade intelectual, em especial o registro de patentes, permite a proteção privada do novo conhecimento e vantagens no comércio multilateral aos países sedes de empresas que investem em P&D.

O Brasil tem regramento específico para o registro de patentes. O registro de novas moléculas para utilização como agrotóxicos deve observar as regras de proteção às patentes, assim como os procedimentos estabelecidos pelos órgãos federais responsáveis pela concessão de licença à produção, venda, utilização, importação e exportação de agrotóxicos.⁶⁻¹³ Observando a evolução histórica entre o sistema de patentes e os atos normativos desenvolvidos no Brasil para o registro de agrotóxicos, por meio de uma pesquisa exploratória e qualitativa, desenvolvida a partir do levantamento de fontes primárias (legislação) e secundárias (artigos, banco de dados de órgãos internacionais e nacionais), o presente estudo tem como objetivo explicar sobre e evolução legislativa relacionada ao registro do herbicida glifosato.

Sistema de Patentes

Segundo Barreto¹⁴, os bens intelectuais e os produtos da mente formam o conceito de propriedade intelectual, que abrange a ideia de proteção pública para ideias, invenções e expressão criativa provenientes na maioria dos casos da atividade privada. Os Direitos da Propriedade Intelectual dividem-se em dois ramos – o Direito Autoral, que lida com criações artísticas, culturais e científicas; e o Direito da Propriedade Industrial, que se refere à proteção de patentes, desenhos industriais e marcas. Para assegurar o desenvolvimento econômico, de modo a garantir a proteção à criatividade humana e o valor comercial a bens e serviços, o Sistema Internacional de Patentes foi instituído para reger as relações comerciais de forma global.

A história do reconhecimento internacional de patentes remonta à *Convention Paris* (CUP) [Convenção de Paris], assinada em 20 de março de 1883, como o primeiro e mais antigo tratado em matéria de Direitos da Propriedade Intelectual. A inovação dessa Convenção foi a criação do “Princípio do Tratamento Nacional”, que prevê a paridade de tratamento entre o nacional e o estrangeiro, na qual as leis que concedem ou viessem a conceder vantagens aos nacionais se estenderiam aos estrangeiros. Desde o começo, a CUP anunciou que revisões periódicas seriam realizadas, sobrevivendo-se sete: em 1890, em Madri; em 1900, em Bruxelas; em 1911, em Washington D.C.; em 1925, em Haia; em 1934, em Londres; em 1958, em Lisboa e em 1967, em Estocolmo. O Brasil, país signatário original, aderiu à Revisão de Estocolmo em 1992.

Ao longo do século XX, foram celebrados diversos acordos e criadas organizações para temas afetos aos Direitos da Propriedade Intelectual. Em 1967 surgiu a *World Intellectual Property Organization* (WIPO) [Organização Mundial da Propriedade Intelectual – OMPI], como uma das 16 agências especializadas da *United Nations* (UN) [Organização das Nações Unidas – ONU] dedicada à constante atualização e proposição de padrões internacionais de proteção criações

intelectuais em âmbito mundial. Essa Organização, na Conferência em Washington D.C., realizada em 1970, assinou a *Patent Cooperation Treaty* (PCT) [Tratado de Cooperação de Matérias de Patentes], cujas modificações posteriores em 1979, 1984 e 2001 culminaram na possibilidade da proteção patentária de uma invenção, simultaneamente, em vários países, mediante a apresentação de um único pedido de patente internacional, em vez da apresentação de vários pedidos nacionais ou regionais separados.

O *Strasbourg Agreement* (Acordo de Estrasburgo) celebrado em 1971, estabeleceu a *International Patent Classification* (IPC) [Classificação Internacional de Patentes], com a definição de um sistema hierárquico de símbolos para a classificação de patentes de invenção e de modelo de utilidade de acordo com as diferentes áreas tecnológicas a que pertencem. Essa classificação é coordenada pela *WIPO* e foi adotada por mais de 100 países¹⁵. O *Budapest Treaty* (Tratado de Budapeste), firmado em 1977, estabeleceu aos países membros procedimentos e exigências para o depósito e guarda de microorganismos para fins de proteção patentária.

O *General Agreement on Tariffs and Trade* (GATT) [Acordo Geral sobre Tarifas e Comércio], fundado em 1947, durante a Rodada do Uruguai de Negociações Comerciais Multilaterais do GATT, ocorrida em 1994, assinou o *Trade Related Intellectual Property Rights* (TRIPS) *Agreement* [Acordo Sobre Aspectos dos Direitos da Propriedade Intelectual Relacionados ao Comércio], que de forma ampla e detalhada harmonizou os direitos da propriedade intelectual com o comércio multilateral. Este acordo somente entrou em vigor no Brasil no ano de 2000, quando ratificado pelo País por meio do Decreto Legislativo nº 30/1994. Diário do Congresso Nacional – Seção 1 – 10/08/1994, pg. 11508 (CAMARA, 2019). Ainda em 1995, após a Rodada do Uruguai, houve a fundação da *World Trade Organization* (WTO) [Organização Mundial do Comércio – OMC], que marcou a maior reforma do comércio internacional desde o final da Segunda Guerra Mundial. A WIPO criou em 1998 o *Standing Committee on The Law Of Patents* (SPC) [Comitê Permanente Sobre a Lei

de Patentes], com o objetivo de proporcionar aos Estados membros da WIPO ou da CUP, ou até mesmo Estados que não são membros dessas organizações mas que fazem parte da ONU, além de organizações intergovernamentais e não-governamentais credenciadas, a oportunidade de discutir questões, facilitar a coordenação e fornecer orientações sobre o desenvolvimento progressivo internacional do direito de patentes¹⁶.

Atualmente, destacam-se como organismos de regulação e fiscalização do registro de depósitos de patentes a *European Patent Office* (EPO) [Organização Europeia de Patentes], criada em 1977 com base na *European Patent Convention* (Convenção Europeia de Patentes) de 1973, e o *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) [Escritório de Patentes e Marcas dos Estados Unidos], que atua nos Estados Unidos sob regulamentação da *U.S. Food & Drug Administration* (FDA).

REGISTRO DE PATENTES NO BRASIL

Como forma de assegurar o interesse social e o desenvolvimento tecnológico e econômico do Brasil, a Constituição Federal de 1988, no inciso XXIX do artigo 5º, prevê como direito e garantia fundamental aos autores de inventos o registro de patente, que permite a exploração de determinado bem com exclusividade. Para regulamentar este inciso, foi criada a Lei nº 9.279/96, conhecida como Lei da Propriedade Industrial¹⁸.

O pedido de registro da patente no Brasil é realizado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), órgão do Ministério da Economia, Indústria, Comércio Exterior e Serviços que, por ato administrativo, avalia o preenchimento dos requisitos de validade e confere o título e a exclusividade de uso por um determinado tempo. Via de regra, às patentes de invenção de produtos ou processos que atendam aos requisitos de atividade inventiva, novidade e aplicação industrial, o prazo de validade concedido é de 20 anos a partir da data do depósito¹⁵.

A Instrução Normativa nº18/2013 INPI regulamenta o procedimento previsto nos artigos 230 e 231 da Lei 9.279/1996, permitindo às patentes depositadas no exterior a proteção no Brasil por quem tenha proteção garantida

em tratado ou convenção em vigor no Brasil, ficando assegurada a data do primeiro depósito no exterior. Ainda, a Instrução Normativa nº 30/2013 do INPI (estabelecimento de normas gerais de procedimentos para explicitar e cumprir dispositivos da Lei de Propriedade Industrial, no que se refere às especificações dos pedidos de patente) estabelece normas gerais para explicar e cumprir dispositivos da Lei 9.279/1996, no que se refere às especificações dos pedidos de patente.

Legislação dos Agrotóxicos

A questão acerca da utilização de agrotóxicos no Brasil recebeu pouca atenção e quase não teve regulamentação até o final da década de 1960. A história da utilização de agrotóxicos na agricultura brasileira vem acompanhada da edição, pela Presidência da República, do Decreto nº 24.114, de 28 de maio de 1934, que tratou do Serviço de Defesa Vegetal, de forma a fazer referência a produtos químicos, inseticidas e fungicidas para aplicação na lavoura. Em 1969, por meio do Decreto-Lei nº 917, de 7 de setembro de 1969, foi regulamentada a aviação agrícola, cuja atividade compreendia o emprego de defensivos e de fertilizantes.

A Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), lançada pelo Presidente João Figueiredo em 1981, por meio da Lei nº 6.938 (dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação), não tratou do uso de agrotóxicos, que apenas foram incluídos no Anexo da PNMA pela Lei nº 9.960/2000 (institui a Taxa de Serviços Administrativos, em favor da Superintendência da Zona Franca de Manaus e estabelece preços a serem cobrados pelo IBAMA), a qual trouxe a tabela de preços dos serviços e produtos cobrados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) para avaliação e registro de agrotóxicos. Ao longo da década de 80, atos normativos da Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Saneantes Domissanitários (DISAD), como as Portarias nº 4/1980, 5/1980 e 25/1987, regulamentaram temas referentes à autorização, ao registro e à extensão de uso de

agrotóxicos. A Portaria nº 84, de 15 de outubro de 1996, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA), estabeleceu a Classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) para os produtos registrados no Brasil. Essa classificação utiliza os parâmetros de bioacumulação, persistência, transporte, toxicidade a diversos organismos, potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, e divide-se em:

1. Produto Altamente Perigoso,
2. Produto Muito Perigoso,
3. Produto Perigoso e
4. Produto Pouco Perigoso, utilizada nos dias atuais.

O marco na legislação de agrotóxicos foi o advento da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Lei dos Agrotóxicos). Uma das inovações trazidas foi a proibição do registro de agrotóxicos com características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, como a determinação, a imediata avaliação aos titulares de registros de produtos que têm como componente os organoclorados a imediata avaliação. Cabe destacar que os agrotóxicos do tipo organoclorados, atualmente proibidos, foram utilizados mundialmente a partir da década de 40 como inseticidas e praguicidas. No Brasil, a Portaria nº 329, de 2 de setembro de 1985, proibiu a comercialização, o uso e a distribuição de agrotóxicos organoclorados destinados à agricultura. Alguns produtos como o Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT) continuaram a ser permitidos como domissanitários em campanhas de saúde pública. A proibição para o uso do DDT ocorreu por meio da Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009. Também foram previstas 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.

A Portaria nº 3, 16 de janeiro de 1992, da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde,

tratou de temas relacionados ao risco ocupacional e dietético, bula e rotulagem de agrotóxicos, critérios e procedimentos para avaliação e classificação toxicológica. A Lei nº 9.294, de 15 de julho de 1996, posteriormente alterada pela Lei nº 10.167, de 27 de dezembro de 2000, estabeleceu restrições ao uso e à propaganda de produtos, incluídos os defensivos agrícolas. Já a Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000, trouxe maiores especificações quanto às embalagens de agrotóxicos, com destaque à obrigatoriedade de devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, no prazo de até um ano da data da compra. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, determinou aos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes a obrigatoriedade de estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os agrotóxicos, seus resíduos e embalagens. A novidade desta Lei foi a previsão da responsabilidade civil compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos entre o Poder Público, o setor empresarial e a coletividade.

Os órgãos federais brasileiros responsáveis pelo registro de agrotóxicos (patenteados ou genéricos) são o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA). Estes, por meio de Resoluções e Portarias, normatizam diversas situações relacionadas a critérios e exigências para avaliação e classificação toxicológica, lista de componentes, pré e pós-registros, reavaliações, licenciamento, controle, fiscalização e monitoramento de serviços, produtos e comércio.

As informações sobre o registro de patente do princípio ativo que compõem a formulação reivindicada do agrotóxico devem ser prestadas pelo interessado no momento da solicitação do registro do agrotóxico aos órgãos autorizadores.

Utilização de Agrotóxicos

A utilização de produtos químicos em atividades ligadas à produção agropecuária, à indústria farmacêutica, à construção entre outros, até a primeira metade do século XX, representou o avanço de descobertas científicas para o incremento econômico, proteção da saúde e bem-estar social. A partir da década de 60, no entanto, começou a discussão acerca dos malefícios decorrentes da utilização de inseticidas e pesticidas pelo mundo.

Rachel Carson (1969)¹⁷, uma das precursoras do movimento ambientalista nos Estados Unidos, no discurso sobre as substâncias químicas difundidas sobre as terras de cultivo, florestas e jardins, na obra *Silent Spring*, alertou que, em meados da década de 40, a guerra do homem sobre a natureza, fez surgir mais de 200 substâncias para uso contra insetos, ervas daninhas, roedores e outros organismos denominados como “pestes” ou “pragas”. A pulverização e a utilização de aerossóis poderiam causar a extinção da humanidade pela contaminação total do meio ambiente por substâncias que “acumulam nos tecidos das plantas e dos animais, e que até conseguem penetrar nas células germinais, a fim de estilhar ou alterar o próprio material em que a hereditariedade se consubstancia, e de que depende a forma do futuro”. Carson afirmou “pela primeira vez na história do mundo, agora todo ser humano está sujeito ao contato com substâncias químicas perigosas, desde o instante em que é concebido até a sua morte”. Em *Silent Spring* (Primavera Silenciosa) Rachel Carson apresenta ainda diversas situações de desastres ambientais, ocorridos nos Estados Unidos e em países europeus, causados pela utilização de inseticidas da classe dos organoclorados, em especial o DDT.

Na década de 70, as controvérsias sobre os possíveis danos à saúde humana e animal, aos ecossistemas e à biodiversidade envolvendo produtos químicos, culminaram na elaboração de programas para a promoção da segurança química global. O Programa *United Nations Environment Programme* (UNEP) [Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente – PNUMA], criado em 1972, pela

ONU, mobilizou diversos países para a constituição de acordos internacionais voltados ao tema. A primeira ação concreta da UNEP no campo da segurança química foi o estabelecimento, em 1976, do Registro Internacional de Substâncias Químicas Potencialmente Tóxicas (RISCPT), que teve por objetivo reunir e oferecer, por intermédio de um banco de dados, informações disponíveis sobre a produção, a distribuição e os impactos de produtos químicos^{4, 18-22}.

Em 1985, a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) criou o Código de Conduta sobre a Distribuição e Utilização de Pesticidas, que estipula consideração para a proibição de importação, distribuição, venda e compra de pesticidas altamente perigoso. Com base na avaliação de riscos, as medidas de redução desses ou as boas práticas comerciais forem consideradas insuficientes para garantir a utilização do produto sem riscos inaceitáveis para os seres humanos e o meio ambiente.

A preocupação com a promoção da segurança química global ganhou destaque a partir da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD), conhecida com a Rio-92, realizada em junho de 1992 no Rio de Janeiro/Brasil, em que o plano de ação denominado Agenda 21 estabeleceu uma série de ações com vistas ao planejamento para a construção de sociedades sustentáveis. Nos Capítulos 19 e 20 desse documento, foram tratados o manejo ecologicamente saudável das substâncias químicas tóxicas e dos resíduos perigosos, incluída a prevenção ao tráfico internacional destes^{2, 13}.

A UNEP viabilizou ainda a realização de três Convenções que trataram do manejo ambiental saudável de substâncias químicas: a Convenção de Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito (1992); a Convenção de Roterdã de Consentimento Prévio Informado (PIC) Aplicado a Certos Agrotóxicos e Substâncias Químicas Perigosas Objeto de Comércio Internacional (1998) e a Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes (1994). O Brasil é signatário destes três acordos.

Glifosato

A molécula do glifosato [N-(fosfonometil) glicina], foi sintetizada pela primeira vez por Henri Martin em uma pequena indústria farmacêutica suíça (Cilag) no ano de 1950. Como aplicações farmacêuticas não foram identificadas, a molécula foi vendida para outras empresas e amostras foram testadas para possíveis usos finais. Atribui-se ao químico americano John E. Franz, da empresa Monsanto, o primeiro a sintetizar e testar o glifosato em 1970, que logo foi patenteado para o uso como herbicida (DUKE *apud* Franz et al, Grossbard e Atkinson, 2008).

A primeira patente do glifosato foi registrada nos Estados Unidos sob o nº US 3799758, a qual foi seguida por numerosas outras que foram reivindicadas e obtidas pela Monsanto Company. Os herbicidas com formulações à base de glifosato, como Roundup®, Accord® e Touchdown®, representam os tipos mais comuns utilizados para fins agrícolas (SZÉKÁCS e DARVAS *apud* Franz et al, 2012). Após a expiração da proteção de patente nos Estados Unidos em 2000, as vendas de preparações genéricas expandiram-se intensamente, cujos principais produtores internacionais incluem Dow, Syngenta, NuFarm etc., mas o principal produtor de preparação permaneceu sendo a Monsanto^{18, 23}. Recentemente a Monsanto Technology LLC realizou o pedido de patente da substância Glyphosate Salt Herbicida, em 09/11/2018 (publicado em 14/03/2019), na United States Patent and Trademarks Office (USPTO), cujo pedido tramita sob o registro nº US 20190075799 A1.

Para que sejam produzidas as diversas formulações de herbicidas, é necessário conhecer a estrutura cristalina do princípio ativo para definir a concentração necessária para atingir eficácia desejada. Para um mesmo composto, podemos ter estruturas cristalinas distintas, o que caracteriza polimorfismo estrutural. Essas diferenças estruturais refletem diretamente na eficácia do produto final, visto que o polimorfismo altera as características físico-químicas do composto mudando a maneira como

ele interage no meio biológico. É necessário o controle de qualidade da matéria-prima utilizada, do controle de temperatura e da umidade no meio em que é produzido o produto final e seu posterior armazenamento para que seja evitada a presença de um polimorfo e não da estrutura comercial no produto final²⁴⁻²⁸.

Para o estudo da estrutura cristalina do glifosato, foi realizada uma busca no Cambridge Crystallographic Data Centre – (CCDC)²⁵, um banco de dados de estruturas cristalinas de pequenas moléculas orgânicas com o objetivo de encontrar a estrutura cristalina do glifosato (estrutura comercial) e seus possíveis polimorfos. Por se tratar de um composto patenteado, as informações disponibilizadas para o público em geral são restritas, o que não nos permitiu gerar a imagem da estrutura cristalina do glifosato cuja patente pertence a Monsanto, mas apenas acessar alguns dados. Diante do exposto, foram localizados três estruturas polimórficas do glifosato, as quais estão descritas a seguir.

Após o lançamento do produto Roundup®, muitos estudos foram realizados simultaneamente por diversos pesquisadores com o intuito de obter a estrutura cristalina do glifosato (C₃H₈NO₅P). A primeira estrutura cristalina [Figura 1 – estrutura (a)] desse composto encontrada no CCDC foi apresentada pelos pesquisadores finlandeses Pekka Knuutila e Hilikka Knuutila em 1979, cuja amostra de glifosato utilizada foi isolada a partir do produto Roundup® e recristalizada com água quente, com o cristal obtido foi realizado a coleta de dados por meio da difração de raios X para determinação da estrutura cristalina e molecular. Segundo os autores, esse trabalho visava entender o comportamento desse composto como herbicida e sua decomposição metabólica²⁶. Posteriormente, a estrutura cristalina do glifosato (C₃H₈NO₅P) foi publicada em 1981 pelos pesquisadores alemães Von W. Sheldrick e M.Morr [Figura 1- estrutura (b)]. Nesse artigo, os autores não citam como foi obtido o cristal utilizado na difração de raios X. O objetivo desse trabalho foi contribuir no entendimento dos efeitos do glifosato como herbicida²⁷. A estrutura

crystalina do glifosato ($C_3H_8NO_5P$) mais recente [Figura 1 – estrutura (c)], encontrada no banco de dados, foi publicada em 1993 por Henryk Krawczyk e Tadeusz J. Bartczak que obtiveram um novo poliformo através de uma nova rota sintética²⁶⁻²⁸.

A Tabela 1 apresenta alguns dados da estrutura cristalina do glifosato a qual pertence a patente registrada pela Monsanto (estrutura comercial) e seus respectivos polimorfos encontrados no CCDC. Como esperado, a fórmula química de todos os compostos é a mesma. A estrutura (a), obtida a partir do Roundup®, apresenta maior semelhança com a estrutura comercial, ambas cristalizaram no mesmo grupo espacial e têm cela unitária com parâmetros geométricos próximos. A estrutura (b), como mencionado, não cita como o composto estudado foi obtido, ela também se assemelha à estrutura comercial, compartilhando o mesmo grupo espacial e tendo parâmetros geométricos da

cela unitária com valores semelhantes. A estrutura (c) foi obtida a partir de um composto sintetizado a partir de uma nova rota sintética, é a que mais se distingue da estrutura comercial, tendo cristalizado em um grupo espacial distinto e evidenciando eixos menores.

Na Figura 1, podem-se observar as diferenças entre as estruturas polimórficas do glifosato. As estruturas (a) e (b) apresentam conformações mais similares. Contudo, é possível visualizar com facilidade as diferenças estruturais existentes entre elas. A estrutura (c) apresenta conformação bem diferente das demais.

Mesmo com o conhecimento da existência de polimorfos, não há forma totalmente eficiente de controle da estabilidade da estrutura cristalina, desde a matéria-prima até o produto final, a fim de que o composto químico não sofra polimorfismo durante todo processo de produção.

Tabela 1. Dados da estrutura cristalina do glifosato e de seus polimorfos

Estrutura	Fórmula química	Grupo espacial	Parâmetros geométricos da cela unitária
Estrutura comercial	$C_3H_8NO_5P$	P21/c	a = 8,687(1) Å b = 7,989(8) Å c = 9,893(2) Å $\alpha = 90,00$ Å B = 105.75(1) Å y = 90,00 Å Volume: 660,801 Å ³
Estrutura (a)	$C_3H_8NO_5P$	P21/c	a = 8,682(5) Å b = 7,973(8) Å c = 9,875(5) Å $\alpha = 90,00$ Å B = 105.74(4) Å y = 90,00 Å Volume: 657,931 Å ³
Estrutura (b)	$C_3H_8NO_5P$	P21/c	a = 8,673(2) Å b = 7.977(3) Å c = 9,889(3) Å $\alpha = 90,00$ Å B = 105,67(3) Å y = 90,00 Å Volume: 658,738 Å ³
Estrutura (c)	$C_3H_8NO_5P$	P21	a = 7.119(<1) Å b = 5,428(1) Å c = 9,123(<1) Å $\alpha = 90,00$ Å B = 105,04(<1) Å y = 90,00 Å Volume: 340,406 Å ³

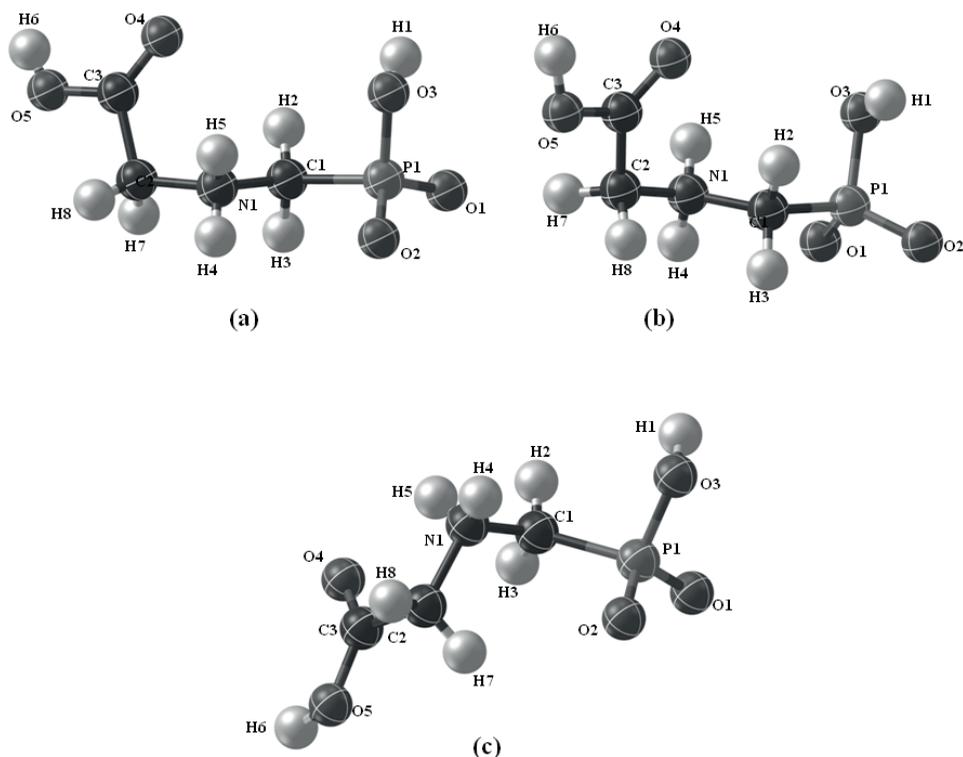


Figura 1. Estruturas cristalinas de polimorfos do glifosato

Conclusão

O sistema de patentes permite que empresas que investem em P&D obtenham retorno financeiro devido ao monopólio da exploração econômica. Os países celebram acordos econômicos com vistas à proteção dos bens produzidos, com observância das regras de proteção à propriedade intelectual. Os países, para se adequarem aos Tratados e Acordos Internacionais, elaboram atos normativos e leis internas. Os agrotóxicos são produtos químicos amplamente utilizados pelo mundo. No Brasil, a legislação que afeta o registro, a utilização, a comercialização, a importação e a exportação, iniciou-se na década de 30 e passou por

adaptações até os dias atuais. O glifosato, descoberto para aplicação na agropecuária, é o herbicida mais utilizado no Brasil e em diversos países. Suas propriedades incluem o dessecamento de pastagens e florestas.

À medida que as pesquisas e os investimentos evoluíram, a descoberta de estruturas cristalinas diversas da molécula do glifosato permitiu o registro de várias patentes. Expirado o prazo de patente das primeiras estruturas reivindicadas, surgiu a possibilidade de as indústrias agroquímicas formularem novas composições com o mesmo princípio ativo, no caso o glifosato. O princípio ativo, embora seja o mesmo, difere-se na geometria da estrutura devido ao fenômeno do polimorfismo.

Embora o Brasil possua legislação para o registro de patentes e de agrotóxicos, evidências apontam a ausência de normas que tratam do controle de polimorfismo. O glifosato é um exemplo de um composto químico que possui patentes expiradas, as quais permitem o registro de diversos novos agrotóxicos contendo na composição essa molécula. Assim, este estudo entende a necessidade de maiores pesquisas e fiscalização sobre os novos registros de agrotóxicos concedidos pelos órgãos federais brasileiros, a fim de melhor mapeamento e previsão dos possíveis impactos socioambientais decorrentes da utilização desses produtos químicos.

Referências

- BRASIL, Lei nº 7.802, de 11 de julho de **1989**. Dispõe 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, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm. Acesso em: 09.05.2019.
- IBAMA. Instituto Nacional do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de **1996**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/legislacao/agrotoxicos>. Acesso em: 05.04.2019.
- Székács, András, DARVAS, Béla. **2012**. Forty Years with Glyphosate, Herbicides - Properties, Synthesis and Control of Weeds, Dr. Mohammed Nagib Hasaneen (Ed.). Intechopen. DOI:10.5772/32491.
- Vasconcelos, Rui Antônio Jucá Pinheiro de. O Brasil e o Regime Internacional de Segurança Química. 303 p. Brasília: FUNAG, **2014**.
- Palaez, V. & Terra, F. H. B. & Silva, L. R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. Revista de Economia. v. 36, n. 1, (ano 34). p. 27-48, jan. / abr. **2010**. Editora UFPR. BRASIL, Constituição da República Federativa do Brasil. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm. Acesso em: 15.08.2018.
- BRASIL, Constituição da República Federativa do Brasil. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm. Acesso em: 15.08.2018.
- BRASIL, Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus afins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 15.04.2019.
- BRASIL, Lei nº 9.279, de 14 de maio de **1996**. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9279.htm> Acesso em 02.03.2019.
- BRASIL, Lei nº 9.974, de 6 de junho de **2000**. Altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe 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, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9974.htm. Acesso em: 10.04.2019.
- BRASIL, Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de **1989**, que dispõe 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, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em 15.04.2019.
- BRASIL, Lei nº 11.936, de 14 de março de **2009**. Proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricoretano (DDT) e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Lei/L11936.htm. Acesso em: 20.05.2019.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Produtos Domissanitários. Portarias nº 4, 5 e 25, de 30 de abril de 1980, 6 de maio de 1980 e de 23 de outubro de **1987**. Diário Oficial da União. Brasília.
- IBAMA. Instituto Nacional do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>. Acesso em: 20.04.2019.
- Barreto, Ana Cristina Costa. Direito à Saúde e Patentes Farmacêuticas – O acesso a medicamentos como preocupação global para o desenvolvimento. Revista Aurora. Ano V, n. 7, **2011**. ISSN 1982-8004.
- INPI, Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Diretrizes de Exame de Patentes Farmacêuticas. Rio de Janeiro, **2018**. Disponível em: http://www.abifina.org.br/arquivos/download/palestra_abifina_

- outubro_2018_flavia_trigueiro.pdf. Acesso em: 10.05.2019.
16. FPO, Free Patent Online. Driving Ip Forward. Patent 20190075799. Agbaje, Henry (Greensboro, NC, US), Eaton, David R. (Kirkwood, MO, US), Graham, Jeffrey A. (Chesterfield, MO, US), **2019**. Glyphosate Salt Herbicidal Composition. United States Monsanto Technology LLC (St. Louis, MO, US).
17. Carson, Rachel. *Silent Spring*. Primavera Silenciosa. Desenhos de Lois e Loius Darling. Tradução de Raul de Polillo. 2ª ed. Edições Melhoramentos. **1969**, p. 305.
18. Duke, Stephen O. POWLES, B. Mini-review Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science* v. 64: 319-325, **2008**. DOI: 10.1002/ps. 1518.
19. MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Legislação Agrotóxicos. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao>. Acesso em: 17.03.2019.
20. MMA. Ministério do Meio Ambiente. Agenda 21 Global. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/agenda-21-global>. Acesso em: 14.05.2019.
21. ONU, Organização das Nações Unidas – Brasil. A ONU e o Meio Ambiente. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>. Acesso em: 29.04.2019.
22. USPTO. United States Patent and Trademark Office. Patent US 3799758. N-Phosphonomethyl-Glycine Phytotoxicant Compositions. John E. Franz, Crestwood, Mo., assignor to Monsanto Company. USPTO. United States Patent and Trademark Office.
23. BAYER. Bayer Brasil. Produtos de A a Z. Disponível em: <https://www.bayer.com/en/products-from-a-to-z.aspx>. Acesso em: 31.03.2019.
24. Lariucci, Carlito e NAPOLITANO, Hamilton B. e CUNHA, Silvio. Inovação Tecnológica e Polimorfismo de Fármacos. *Revista Processos Químicos*, v. 2, p. 59–65, **2008**.
25. Groom, Colin R. et al. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, v. 72, n. 2, p. 171–179, 1 Apr. **2016**. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2052520616003954>.
26. Knuutila, Pekka e KNUUTTILA, Hilka. The Crystal and Molecular Structure of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate). *Acta Chemica Scandinavica*, v. 33b, p. 623–626, **1979**. Disponível em: <http://actachemscand.org/doi/10.3891/acta.chem.scand.33b-0623>.
27. Sheldrick, W. S. e MORR, M. N -Phosphonomethylglycin. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 37, n. 3, p. 733–734, 1 Mar. **1981**. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740881004111>.
28. Krawczyk, Henryk e BARTCZAK, Tadeusz J. New Crystalline Polymorphic Form of Glyphosate: Synthesis, Crystal and Molecular Structures of N -(Phosphonomethyl)glycine. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, v. 82, n. 1–4, p. 117–125, Feb. **1993**. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426509308047415>.

Denise E. Teixeira^{1,2}, Renata Layse G. de Paula³ e Hamilton B. Napolitano^{1,3}

¹ Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente (PPGSTMA) da UniEVANGÉLICA, Av. Universitária, km 3,5, Cidade Universitária, CEP 75083-515, Anápolis GO.

² Tribunal de Justiça do Estado de Goiás. Goiânia, GO.

³ Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, GO. Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis.

*E-mail: denise_det@hotmail.com

Avaliação da Estabilidade, Segurança, Eficácia e Aceitação do Produto “Creme Protetor para a Pele Luva Química Grupo 3 Regeneração”

Nathalia P. Barbosa, Giselle V. G. Lopes, Patrícia A. Moreira, Adriana A. Carvalho & Christiane S. Almeida

O objetivo do estudo é avaliar a estabilidade, a segurança e a eficácia de um creme protetor para as mãos em aerossol, a fim de verificar se o produto apresenta todas as características necessárias para ser apresentado ao mercado consumidor e se atende aos requisitos técnicos para ser validado pelo Ministério do Trabalho e ainda, se a inovação proposta em formulação aerossol melhora a utilização do produto. Os ensaios comprovaram que o Creme Protetor não é alergênico, não é irritante, é classificado como Grupo 3, e ainda apresenta as características necessárias para ser apresentado ao mercado consumidor.

Palavras-chave: *EPI; creme de proteção; luva química.*

The objective of the study is to evaluate the stability, safety and efficacy of an aerosol hand cream in order to verify that the product has all the necessary characteristics to be presented to the consumer market and meets the technical requirements to be validated by the and if the proposed innovation in aerosol formulation improves the use of the product. The tests showed that Protective Cream is not allergenic, is not irritating, is classified as Group 3, and still presents the necessary characteristics to be presented to the consumer market.

Keywords: *PPE; protective cream; chemical glove.*

Introdução

Dermatose ocupacional (DO) é toda alteração da pele, mucosas e anexos direta ou indiretamente causada, mantida ou agravada por tudo aquilo que seja utilizado na atividade profissional ou exista no ambiente de trabalho. São motivadas por agentes físicos, químicos e biológicos decorrentes da exposição ocupacional e das condições de trabalho. São responsáveis por desconforto, dor, coceira, queimação e outros sintomas que geram até a perda do cargo no trabalho¹.

A doença ocupacional no Brasil é de grande importância por seus aspectos políticos e sociais, de tal maneira que quatro ministérios estão envolvidos em seu controle: Trabalho, Justiça, Saúde e Previdência Social. A dermatose ocupacional é considerada uma das principais doenças profissionais, sendo a dermatite de contato responsável por 80% dos casos^{1,14}.

Em países industrializados, as DOs correspondem a, aproximadamente, 60% das doenças ocupacionais. No Brasil, elas ocorrem principalmente em trabalhadores da construção civil e das indústrias metalúrgicas, sendo que estas têm maiores incidências em empresas de pequeno porte, onde, muitas vezes, não são utilizados os Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) adequados para tal ambiente de trabalho, ou são utilizados de forma incorreta^{1,16}.

Cerca de 90% dos casos de DOs apresentam a mão como local mais acometido, sendo a dermatite de contato irritativa o tipo mais comum. Nesses casos, o trabalho em ambiente úmido e a exposição a agentes químicos e físicos contribuem para o início da dermatite^{14,21}.

Os cremes/géis de proteção ou “barreira” são projetados para fornecer uma camada protetora entre a pele e as substâncias nocivas. Eles são um dos meios clássicos de proteção da pele contra produtos químicos do meio ambiente e existiram há 50 anos. São, geralmente, formulados para repelir óleo, graxa, tinta e solventes, ou produtos à base de água, tais como ácidos fracos, alcalinos e fluidos de corte de metais¹⁰. Nesse sentido, o creme protetor constitui produto cosmético em forma de EPI, destinado à proteção da pele do

trabalhador contra agentes químicos externos predefinidos. O produto possibilita a formação de uma película protetora que evita a agressão e a perda da integridade da superfície cutânea³.

Entre os cremes para a pele, podem encontrar-se dois tipos de produtos para proteção das mãos: cremes de proteção de barreira ou cremes de barreira e cremes de reparação de barreiras, que são usados para prevenir o efeito irritante, causado pela exposição ocupacional e são recomendados para aplicação antes e durante o trabalho. Alguns autores os chamam de cremes pré-trabalho^{12, 27, 28}. Eles também foram chamados de “luvas invisíveis”, mas o termo “cremes protetores de pele” é mais apropriado¹².

A função do creme protetor é inibir ou atrasar a penetração cutânea de substâncias que podem ter efeitos deletérios no momento do contato com a pele ou induzir efeitos sistêmicos devido à absorção percutânea. Os cremes de proteção são, portanto, usados para reduzir o efeito irritante das substâncias, prevenindo dermatite de contato irritante¹⁹.

Da mesma forma que ocorre com outros produtos que promovem a saúde e o bem-estar do consumidor, produtos cosméticos podem, ocasionalmente, apresentar reações adversas aos usuários, decorrentes de fatores individuais ou uso inadequado do produto^{21,22}. Sendo assim, os ensaios biológicos para avaliação de segurança, estabilidade e eficácia devem preceder à disponibilidade do cosmético ao mercado⁶.

Diante do exposto, foi desenvolvido um produto com formulação inovadora em forma de aerossol (“Creme Protetor Para a Pele Luva Química Grupo 3 Regeneração”), visando facilitar a aplicação e evitar o uso incorreto do creme protetor pelos trabalhadores¹⁶.

O objetivo do estudo é avaliar a estabilidade, a segurança, a eficácia e a aceitação do creme protetor desenvolvido, a fim de verificar se o produto apresenta todas as características necessárias para ser apresentado ao mercado consumidor, atendendo às normas e especificações exigidas pelo Ministério do Trabalho para emissão do Certificado de Aprovação (CA) dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI).

Metodologia

FORMULAÇÃO

A formulação do creme protetor em aerossol foi desenvolvida em testes de bancada, mas por questões de segredo industrial, não será divulgada neste estudo.

ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA

O estudo de estabilidade acelerada foi realizado segundo as especificações do Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos da ANVISA⁶ adaptado. As amostras do creme protetor foram submetidas a condições menos extremas que o teste de estabilidade preliminar, avaliadas no tempo 0 e aos 7°, 15°, 30° 60° e 90° dias. Foram submetidos aos ciclos de calor em estufa com temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e frio em geladeira com temperatura $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a exposição luminosa, conforme as recomendações do guia, em que os seguintes parâmetros foram avaliados:

- características organolépticas: aspecto, cor, odor e sabor (quando aplicável);
- características físico-químicas e químicas: pH, viscosidade e densidade;
- características microbiológicas: teste de desafio;
- O estudo utilizou os parâmetros padrões de referência como aspecto creme, cor branco, odor da essência, sem sabor e o pH entre 6,0 e 7,0 conforme na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros padrões do creme protetor.

Parâmetros padrões	
Aspecto	Creme
Cor	Branco
Odor	Característico à essência
Sabor	n/a
pH	6,0 a 7,0

*n/a: nenhuma alteração.

SEGURANÇA E EFICÁCIA

Foram realizadas análises de segurança e de eficácia por empresas terceirizadas brasileiras, empresa A e empresa B. Nas quais, o creme protetor foi testado em relação à sua reação reagente; características físico-químicas; eficácia protetiva; segurança e hipoaergenicidade; irritabilidade dérmica, sistema termorregulador e controle da perda de água transepidérmica, métodos que serão descritos abaixo. Todos os métodos são exigidos pela ANVISA e pelo Ministério do trabalho Norma 16276:2017 para o registro do produto em ambos os órgãos, e os resultados devem estar conforme as especificações.

Ação Reagente / Ação Catalisadora

Ação Catalisadora consiste na determinação do comportamento do creme protetor ou de algum componente, em relação aos agentes químicos, de forma a caracterizar a existência ou não de reação e/ou atividade catalisadora.

O teste foi realizado, conforme a NR-06, em obediência à Norma 16276:2017³, as normas de Boas Práticas Clínicas (GLP) do Conselho Nacional de Saúde e seus complementares, com as normas internacionais de pesquisas para seres humanos (declaração de Helsinque) e com a Resolução 466, de 13 de Junho de 2012¹¹.

O procedimento foi realizado, como descrito a seguir:

- a. aplicaram-se quantidades uniformes da amostra do creme em lâminas de vidro;
- b. colocaram-se as lâminas untadas com amostra do creme em câmaras isoladas, a ($22^{\circ} \pm 2^{\circ}$), em contato com as substâncias e misturas das substâncias como agentes externos.
- c. as substâncias utilizadas foram as seguintes: água, tolueno, xileno, n-hexano, benzina, querosene, aguarrás, tiner, gasolina, óleo mineral, óleo diesel, acetona, metilacetona, percloroetileno, cloreto de metileno, tricloroetileno, clorofórmio, acetato de etila, formaldeído, tinta base óleo, tinta base água, tinta base solvente, pós em geral, negro de fumo, lã de vidro, argamassa, graxas, mistura de areia + cimento + água (1 + 2 + 10), mistura água + cal 4% (1 + 1), ácido fosfórico diluído 15%, ácido clorídrico diluído a 15%,

ácido sulfúrico diluído a 15%, ácido acético diluído a 10% e hidróxido de sódio diluído a 10%.

A comprovação da barreira protetora do creme é feita pelo laudo de solubilidade, com a seguinte metodologia:

- em lâminas de vidro de (2,6 × 7,6) cm, usadas em microscopia, aplicaram-se quantidades uniformes do creme-amostra;
- estas lâminas untadas com o creme foram colocadas em câmaras isoladas em contato com substâncias ou misturas de substâncias;
- mantiveram-se 3/4 de cada lâmina submersa e 1/4 de cada lâmina sem contato com o agente químico, mas sim com o ar ambiente e/ou vapor emanado da câmara;
- fizeram-se as leituras das lâminas de acordo com os seguintes tempos de contato (em minutos): 15, 30, 60, 120, 180, 240;
- analisou-se em cada uma das leituras anteriores de acordo com a seguinte simbologia:

- NHA: não houve alteração do filme;
- HDF: houve dissolução do filme.

Características Físico-químicas

Foram determinadas as características físico-químicas (pH *in natura*, perda por dessecação e densidade a 25 °C), por meio de ensaios laboratoriais, conforme a NR-6, em obediência a Norma ABNT NBR 16276:2017³.

- **pH:** A determinação potenciométrica do pH é feita de acordo com a Farmacopeia Brasileira, 5ª edição 13.
- **Perda por dessecação:** Este ensaio foi realizado de acordo com os métodos descritos na Farmacopeia Brasileira, 5ª edição¹³, os quais se destinam a determinar a quantidade de substância volátil de qualquer natureza eliminada. Foi utilizada a balança por infravermelho, pesou-se cerca de 1g da substância a ser analisada e distribuir o material uniformemente no coletor de alumínio contido dentro do aparelho. Utilizou-se um (1) minuto a 105 °C e obtivemos o percentual de umidade.

- **Densidade a 25 °C:** Este ensaio foi realizado de acordo com os métodos descritos na Farmacopeia Brasileira, 5ª edição¹³. Como aparelhagem, foi utilizado um picnômetro limpo e seco, com capacidade de 5 mL, previamente calibrado.
- **Classificação da amostra:** A classificação da amostra é determinada com o teste de solubilidade – Propriedade água Resistente. Este ensaio consiste em aplicar repetidas vezes o creme de proteção na pele e tem por objetivo detectar possíveis irritações ou indução de sensibilização.

O teste foi realizado, conforme a NR-06, em obediência a Norma 16276:2017³, as normas de Boas Práticas Clínicas (GLP) do Conselho Nacional de Saúde e seus complementares, com as normas internacionais de pesquisas para seres humanos (declaração de Helsinque) e com a Resolução 466, de 13 de Junho de 2012¹¹.

O procedimento foi realizado da como descrito a seguir:

- aplicaram-se quantidades uniformes da amostra do creme em lâminas de vidro;
- colocou-se a lâmina untada em câmara isolada a 18 °C – 22 °C contendo água ou mistura à base de água, de modo que esteja diretamente em contato e submersa;
- as substâncias utilizadas foram as seguintes: água, tolueno, xileno, n-hexano, benzina, querosene, aguarrás, tiner, gasolina, óleo mineral, óleo diesel, acetona, metiletilcetona, percloroetileno, cloreto de metileno, tricloroetileno, clorofórmio, acetato de etila, formaldeído, tinta base óleo, tinta base água, tinta base solvente, pós em geral, negro de fumo, lâ de vidro, argamassa, graxas, mistura de areia + cimento + água (1 + 2 + 10), mistura água + cal 4% (1 + 1), ácido fosfórico diluído 15%, ácido clorídrico diluído a 15%, ácido sulfúrico diluído a 15%, ácido acético diluído a 10% e hidróxido de sódio diluído a 10%;
- avaliou-se o comportamento da amostra do creme a cada 30 min, durante o período de 240 min.

A comprovação da barreira protetora do creme é feita pelo laudo de solubilidade, com a seguinte metodologia:

- a. em lâminas de vidro de (2,6 × 7,6) cm, usadas em microscopia, aplicaram-se quantidades uniformes do creme-amostra;
- b. estas lâminas untadas com o creme foram colocadas em câmaras isoladas em contato com substâncias ou misturas de substâncias;
- c. mantiveram-se 3/4 de cada lâmina submersa e 1/4 de cada lâmina sem contato com o agente químico, mas sim com o ar ambiente e/ou vapor emanado da câmara;
- d. fizeram-se as leituras das lâminas de acordo com os seguintes tempos de contato (em minutos): 15, 30, 60, 120, 180, 240;
- e. analisou-se em cada uma das leituras anteriores de acordo com a seguinte simbologia:
 - NHA: não houve alteração do filme;
 - HDF: houve dissolução do filme.

Eficácia Protetiva

O teste de eficácia protetiva é realizado de acordo com o ensaio de barreira protetora frente a ácidos e bases, de acordo com a Portaria n° 26 de Dezembro/94 da Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalhador do Ministério do Trabalho 24, em obediência a Norma ABNT NBR 16276:2017 ³.

Consiste em diluir previamente as substâncias isoladas de caráter ácido ou básico em água deionizada na diluição desejada, considerando o critério da massa do ácido ou da base por volume de água (m/v).

O procedimento foi realizado da como descrito a seguir:

- a. aplicou-se uma quantidade uniforme da amostra do creme em lâminas de vidro;
- b. colocaram-se as lâminas untadas em câmaras isoladas a 18 °C – 22 °C, contendo solventes orgânicos ou mistura à base de solventes orgânicos, de modo que estejam diretamente em contato e submersas;
- c. os solventes utilizados foram os seguintes: ácido fosfórico diluído a 15%, ácido clorídrico diluído a 15%, ácido sulfúrico diluído a 15%, ácido acético a 10% e hidróxido de sódio diluído a 10%;
- d. avaliaram-se os comportamentos da amostra do creme a cada 30 min, durante o período de 240 min.

A comprovação da barreira protetora do creme é feita pelo laudo de solubilidade, com a seguinte metodologia:

- a. em lâminas de vidro de (2,6 × 7,6) cm, usadas em microscopia, aplicaram-se quantidades uniformes da amostra do creme;
- b. estas lâminas untadas com o creme foram colocadas em câmaras isoladas em contato com substâncias ou misturas de substâncias;
- c. mantiveram-se 3/4 de cada lâmina submerso e 1/4 de cada lâmina sem contato com o agente químico, mas sim com o ar ambiente e/ou vapor emanado da câmara;
- d. fizeram-se as leituras das lâminas de acordo com os seguintes tempos de contato (em minutos): 15, 30, 60, 120, 180, 240;
- e. analisou-se em cada uma das leituras anteriores a seguinte simbologia:
 - NHA: não houve alteração do filme;
 - HDF: houve dissolução do filme.

Teste de Hipoalergenicidade

Realizou-se o teste de Hipoalergenicidade e Segurança Cosmética de Produto Químico, por meio de estudos de compatibilidade cutânea de irritação primária acumulada, sensibilização e fotossensibilização, de acordo com a Portaria n° 26 de Dezembro/94 da Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalhador do Ministério do Trabalho 24, em obediência a Norma ABNT NBR 16276:2017 ³.

- **Avaliação de Irritabilidade (Teste HET-CAM):** O objetivo do ensaio é avaliar semiquantitativamente o potencial irritante do Creme Protetor sobre a membrana corioalantoide de ovo embrionado de galinha, no décimo dia de incubação. O ensaio é baseado na observação dos efeitos irritantes (hiperemia, hemorragia e coagulação), após 5 minutos da aplicação do produto, puro ou diluído, sobre a membrana corioalantoide. Obtém-se uma escala que considera os fenômenos observados. Os tensoativos foram testados diluídos (0,25% a 2%). Foram utilizados ovos SPF, fertilizados, de galinha da raça Leghorn, incubados por 10 dias a temperatura de 38°C ± 5°C e umidade relativa de aproximadamente

70%. A interpretação dos resultados é seguida de acordo com os significados dispostos na Tabela 2.

- **Avaliação da Citotoxicidade (Teste Red Blood Cell System):** O método foi desenvolvido pela empresa B e a descrição não é permitida, entretanto a empresa garante que está conforme as especificações da ANVISA. A interpretação dos resultados é seguida de acordo com os índices da Tabela 3.
- **Avaliação da Sensibilidade Cutânea (Patch Test):** A condição requerida é a Ausência de Reação Alérgica após a fase de desafio.
- **Avaliação da Fotossensibilidade Cutânea (PATCH TEST/ Exposição aos raios UV):** A condição requerida é a Ausência de Reação Alérgica após exposição aos raios UV.

Tabela 2. Interpretação dos resultados da Avaliação de Irritabilidade

Escores	Resultado
0,0 – 0,9	Não irritante
1,0 – 4,9	Fraco ou levemente irritante
5,0 – 9,9	Moderadamente irritante
10,0 – 21,0	Forte ou severamente irritante

Tabela 3. Interpretação dos resultados da Avaliação da Citotoxicidade

Escores	Resultado
>100	Não irritante
≥ 10	Irritação leve
≥ 1	Moderadamente irritante
≥ 0,1	Forte ou severamente irritante
< 0,1	Irritante máximo

Teste de Irritabilidade Dérmica

Realizou-se o teste de Irritabilidade Dérmica/Efeito Agudo – Dose simples de Creme sobre a pele de coelhos albinos, de acordo com as prescrições do:

- “Manual Técnico do Instituto Nacional de Controle Qualidade em Saúde”¹⁴;
- “Manual de Ensaios Toxicólogos *in Vivo*”⁹.

No dia anterior à aplicação do produto químico-teste, os pelos da região dorsal do tronco dos animais foram depilados. Escolheram-se quatro locais de ensaios adjacentes de aproximadamente 2,5 cm² cada, sendo duas áreas para aplicação da amostra e duas para controle. Uma das áreas para o controle e outra para amostra foi submetida à abrasão, escarificada.

As amostras do produto químico foram aplicadas sobre as duas áreas, uma das quais escarificada, e cobertas com gaze e fita crepe. A duração da exposição foi de vinte e quatro (24) horas. Ao final, retiraram-se os corpos de prova e lavou-se com água deionizada.

Avaliação do sistema termorregulador

A avaliação do sistema termorregulador consiste na avaliação do sistema termorregulador de animais de laboratório, durante ensaios de aplicação e de contato direto de creme protetor com a pele, que ateste a não interferência no sistema termorregulador humano.

Foi realizada a avaliação do sistema termorregulador de animais de laboratório, durante ensaios de aplicação e de contato direto do creme protetor com a pele, obedecendo aos procedimentos técnicos na Norma Brasileira NBR 16276:20173, que ateste a não interferência no sistema termorregulador humano (Portaria n° 452/2014 – Anexo II – F2)²⁵.

No procedimento, utilizaram-se cinco (5) animais adultos, hígidos, da espécie Coelho Albino Neozelandês, pesando entre 3,40 e 4,60 quilos. Mantiveram-se os animais em gaiolas individuais durante todo o período de teste, à temperatura de 24 °C a 27 °C, e umidade relativa do ar entre 55% e 70 %.

No dia anterior à aplicação do creme protetor de teste, depilaram-se os pelos da região dorsal do tronco do animal. Escolheram-se quatro locais de ensaios adjacentes de aproximadamente 2,5 cm² cada, sendo duas áreas para aplicação, da amostra e duas para controle. Uma das áreas para o controle e outra para amostra submeteu-se à abrasão, escarificadas.

Aplicaram-se as amostras de creme sobre duas áreas depiladas (2,5 cm²) de cinco coelhos albinos, e cobertas com gaze e fita crepe. Com duração de contato do creme de 10 h. Neste período, de hora em hora, tomaram-se

medições de temperatura corporal, usando-se a via retal, com termômetro plástico com sensibilidade de 0,1 °C.

Anotaram-se os dados de temperatura ambiente (24 °C – 25 °C) e umidade relativa do ar entre 55% a 60 %.

Utilizaram-se os seguintes critérios para controles da temperatura:

- a. faixa normal: de 38,3 °C a 39,4 °C;
- b. hipotermia: inferior a 38,1 °C;
- c. hipertermia: superior a 39,7 °C.

Estudo clínico comparativo, aberto, aleatorizado e controlado da perda de água transepidermal após aplicação de produto tópico

Este estudo foi conduzido de acordo com os princípios da Declaração de Helsinque, as solicitações regulatórias aplicáveis, incluindo a Resolução CNS nº 466/12, e no espírito das Boas Práticas Clínicas (Documento das Américas e ICH E6: Good Clinical Practice) ¹¹.

Os participantes foram informados do objetivo do estudo, sua metodologia e duração, e dos benefícios, possivelmente, esperados e das restrições ligadas ao estudo. Os que confirmaram seu interesse em participar, assinaram um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido.

Foram demarcadas duas áreas de 25 cm² simétricas na região anterior dos antebraços de 20 participantes. Uma área foi utilizada para aplicação do produto e uma área foi mantida como controle (área sem tratamento), de maneira aleatória. As avaliações foram realizadas através do equipamento Tewameter TM 300 (Courage+Khazaka electronic GmbH) antes da aplicação do produto e após 1,5 horas da aplicação.

Produto e controle foram comparados, em cada tempo, através do teste t de Student com hipótese bilateral. O participante 011 foi considerado *outlier*, pelo teste de Grubbs, sendo desconsiderado das análises. O nível de confiança considerado nas análises comparativas foi de 95%. Os softwares utilizados foram o XLSTAT 2017 e o MINITAB ¹⁴.

ANÁLISE SENSORIAL

O teste de análise sensorial foi realizado com colaboradores de duas empresas, com autorização da comissão de ética, com o número de parecer 1.977.667. Foram selecionados quatro funcionários da empresa para utilizar o creme protetor, durante um mês, com acompanhamento semanal dos resultados.

Os usuários foram recomendados sobre a forma de aplicação da Creme Protetor e de como seria a avaliação das características do produto. Para certificação das opiniões e grau de satisfação a cerca do produto utilizou-se de questionário padronizado que podem ser observados na Tabela 4 em que foram avaliados parâmetros, como: espalhabilidade, aparência, hidratação, absorção, sensorial na Aplicação, recuperação das fissuras após 24h, recuperação das fissuras após 48h, recuperação das fissuras após 72h, recuperação das fissuras após 96h e perfume do produto.

Tabela 4. Questionário padronizado para avaliação do creme protetor.

Parâmetro	Nota									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Espalhabilidade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Aparência	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Hidratação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Absorção	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Sensorial na Aplicação	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Recuperação das fissuras após 24h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Recuperação das fissuras após 48h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Recuperação das fissuras após 72h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Recuperação das fissuras após 96h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Perfume do produto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0

Resultados e Discussões

ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA

Na Tabela 5, encontram-se os resultados do estudo de estabilidade acelerada.

Tabela 5. Resultado do estudo de estabilidade acelerada para o Creme Protetor Para a Pele Luva Química Grupo 3 Regeneração.

Características	Zero	7º dia	15º dia	30º dia	60º dia	90º dia
Aspecto	De acordo					
Cor	De acordo					
Odor	De acordo					
Sabor	n/a*	n/a*	n/a*	n/a*	n/a*	n/a*
pH	6,1	6,1	6,5	6,5	6,4	6,4
Viscosidade	De acordo					
Contagem de micro-organismos mesófilos totais aeróbicos	-	-		-	-	< 1,0 x 10 ¹ UFC/g
<i>Pseudomas aeruginosa</i> em 1g ou 1 mL	-	-	-	-	-	Ausência
<i>Staphylococcus aureus</i> em 1g ou 1 mL	-	-	-	-	-	Ausência
Coliformes totais e fecais 1g ou 1 mL	-	-	-	-	-	Ausência

*n/a: nenhuma alteração.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela acima, o Creme Protetor está conforme as especificações estabelecidas pelo Guia de Estabilidade (ANVISA)⁶ e o controle de qualidade / microbiológico está conforme a Resolução vigente RDC 481/99⁸ dentro do prazo especificado, que são dois anos.

Segundo a ANVISA⁶, a empresa é responsável por avaliar a estabilidade de seus produtos, antes de disponibilizá-los ao consumo, requisito fundamental à qualidade e à segurança desses. Produtos expostos ao consumo e que apresentem problemas de estabilidade organoléptica, físico-química e ou microbiológica, além de descumprirem os requisitos técnicos de qualidade podem, ainda, colocar em risco a saúde do consumidor configurando infração sanitária. O estudo de estabilidade fornece indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo, frente a condições ambientais a que possa ser submetido, desde a fabricação até o término da validade.

SEGURANÇA E EFICÁCIA

Ação Reagente / Ação Catalisadora

Os resultados dos ensaios de ação reagente/ catalisadora encontram-se na Tabela 6. Os contatos entre o creme protetor e os produtos químicos mostraram que, durante 240 minutos, não houve alterações (NHA):

- variação de temperatura;
- alteração de cor;
- modificação do aspecto e da consistência do creme;
- emissões gasosas;
- alteração de homogeneidade do filme.

O creme protetor experimentado não mostrou ação reagente nem ação catalisadora frente aos produtos químicos testados de acordo com a norma NBR 16276.

Na Tabela 6, constam os resultados dos ensaios de ação reagente/catalisadora do creme protetor.

Tabela 6. Resultados dos ensaios de ação reagente/catalisadora do creme protetor.

Solventes	Tempo de Contato (minutos)					
	15	30	60	120	180	240
Água	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tolueno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Xileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
n-hexano	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Benzina	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Querosene	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Aguarrás	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tíner	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Gasolina	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Óleo mineral	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Óleo diesel	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Acetona	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Metiletilcetona	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Percloroetileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Cloreto de metileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tricloroetileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Clorofórmio	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Acetato de etila	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Formaldeído	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base óleo	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base água	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base solvente	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Pós em geral	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Negro de fumo	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Lã de vidro	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Argamassa	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Graxas	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Mistura de areia + cimento + água (1 + 2 + 10)	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Mistura água + cal 4% (1 + 1)	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido fosfórico diluído 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido clorídrico diluído a 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido sulfúrico diluído a 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido acético diluído a 10%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Hidróxido de sódio diluído a 10%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA

NHA: não houve alteração do filme.

Características Físico-químicas

Os resultados dos ensaios de caracterização físico-química encontram-se na Tabela 7. Os resultados apresentados estão conforme a legislação vigente, levando em consideração o fato da formulação ser em aerossol e não apresentar legislação específica.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de caracterização físico-química do creme protetor.

Parâmetros	Resultados	Faixa de trabalho e/ou LQ
pH "in natura"	6,3	Faixa de trabalho: 2,0 - 12,0
Perda por dessecação	82,30%	LQ: 0,1%
Densidade a 25 °C	0,6657 g/mL	Faixa de trabalho: 0,8000 - 1,4000 g/mL

Os resultados dos ensaios físico-químicos no creme protetor foram aprovados para os parâmetros pH e perda por dessecação. Foi reprovado no parâmetro densidade, situando-se abaixo da faixa de trabalho requerida: 0,8-1,4 g/mL frente aos requisitos exigidos pela Norma ABNT NBR 16276/2017³.

Estudos comprovam que a temperatura é um fator que influencia muito nas características físicas do creme e também o ajuste do pH, pois ambos demonstraram a importância de se ter um creme no pH ideal e armazenado em local adequado para que apresente estabilidade durante o prazo de validade estabelecido²². Assim, justifica-se o padrão de pH do creme protetor desenvolvido estar conforme as especificações.

A perda por dessecação apresenta resultados relativos à umidade do produto, e se tratando de

uma formulação cosmética em que a base é água, a umidade é considerada a determinação do teor de água residual presente nas formulações constituindo um índice da qualidade de sua preparação e da garantia de sua conservação³⁰. E esta se encontra conforme a especificação vigente.

O fato de a densidade a 25°C não estar conforme a especificação, justifica-se pelo fato da formulação ser em aerossol. A Norma ABNT NBR 16276/2017 refere-se a um creme de proteção e como o produto trata-se de uma formulação em aerossol a densidade não se encontra dentro do padrão, mas está dentro das densidades para aerossol. Tal fato acontece devido os gases que são inseridos para obtenção em aerossol.

Classificação da amostra

Os resultados dos ensaios de classificação da amostra do creme protetor encontram-se na Tabela 8. A amostra do creme protetor experimentada foi classificada como “Grupo 3/especial”. Os cremes de proteção são fabricados em algumas classes: Grupo 1- água- resistentes: são aqueles que, quando aplicados à pele do usuário, não são facilmente removidos com água; Grupo 2- óleo- resistentes: são aqueles que, quando aplicados à pele do usuário, não são facilmente removíveis na presença de óleo; e Grupo 3- cremes especiais: são aqueles com indicações de uso definidos, especificados pelo fabricante³.

A principal característica para a classificação como grupo 3 resulta que o produto desenvolvido é tanto resistente a água quanto a óleo-resistente. Tal fato considera o produto em aerossol desenvolvido com maior espectro de atuação protegendo de forma mais abrangente o trabalhador e prevenindo doenças ocupacionais como as dermatoses ocupacionais

Tabela 8. Resultados dos ensaios de classificação do creme protetor.

Solventes	Tempo de Contato (minutos)					
	15	30	60	120	180	240
Água	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tolueno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Xileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
N-hexano	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Benzina	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Querosene	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Aguarrás	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Thinner	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Gasolina	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Óleo mineral	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Óleo diesel	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Acetona	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Metiletilcetona	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Percloroetileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Cloreto de metileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tricloroetileno	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Clorofórmio	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Acetato de etila	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Formaldeído	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base óleo	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base água	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Tinta base solvente	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Pós em geral	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Negro de fumo	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Lã de vidro	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Argamassa	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Graxas	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Mistura de areia + cimento + água (1 + 2 + 10)	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Mistura água + cal 4% (1 + 1)	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA

NHA: não houve alteração do filme.

Eficácia Protetiva

Os resultados dos ensaios de eficácia protetiva do creme protetor encontram-se na Tabela 9.

A amostra do creme protetor mostrou eficiente proteção frente aos agentes químicos testados, durante 240 minutos.

Tabela 9. Resultado dos ensaios de eficácia do creme protetor.

Solventes	Tempo de Contato (minutos)					
	15	30	60	120	180	240
Ácido fosfórico diluído a 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido clorídrico diluído a 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido sulfúrico diluído a 15%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Ácido acético diluído 10%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA
Hidróxido de sódio diluído a 10%	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA	NHA

NHA: não houve alteração do filme.

Teste de Hipoalergenicidade

- **Avaliação de Irritabilidade (Teste HET-CAM):** De acordo com a avaliação da irritabilidade (Teste HET-CAM), a amostra do creme protetor obteve o seguinte comportamento:
 - hemorragia: ausente/ Escore 0,0;
 - lise: ausente/ Escore 0,0;
 - coagulação: ausente/ Escore 0,0.

Tais resultados demonstram que o creme protetor não é alergênico. A confirmação da hipoalergenicidade de um produto cosmético, entretanto, só é garantida por meio da realização de estudos de seu potencial de sensibilização e fotoalergia cutânea. Tal fato caracteriza o produto, pois foi formulado de maneira a minimizar possível surgimento de alergia.

- **Avaliação da Citotoxicidade (Teste Red Blood Cell System):** De acordo com a avaliação da citotoxicidade (Red Blood Cell System), a amostra do creme protetor obteve o seguinte comportamento:
 - ausência de Hemólise;
 - desnaturação da Hemoglobina – índice > 100.

Tal resultado caracteriza que o produto desenvolvido não apresenta riscos citotóxicos e garante ao consumidor que este não promove alterações metabólicas nas células em cultura.

- **Avaliação da Sensibilidade Cutânea (Patch Test):** Com a realização do teste de sensibilidade cutânea (PATCH Test) obteve-se a ausência de reação alérgica localizada após a fase de desafio.
- **Avaliação da Fotossensibilidade Cutânea (Patch Test/ Exposição aos raios UV):** Com a avaliação da fotossensibilidade cutânea, obteve-se a ausência de reação alérgica localizada após a exposição de raios UV.

Teste de Irritabilidade Dérmica

Os resultados do ensaio de irritabilidade dérmica se encontram no Quadro 1 e Quadro 2. A irritação pode ser definida como intolerância local podendo corresponder a reações de desconforto, variando sua intensidade, desde ardor, coceira e pinicação podendo chegar até a corrosão e destruição do tecido. Todas estas reações se restringem à área em contato direto com o produto⁷. A amostra do creme protetor foi classificada como “não irritante”.

Quadro 1. Resultados dos ensaios de eritema e escaras do creme protetor.

Eritema e Escaras	Leituras	Coelhos n°				
		1	2	3	4	5
Pele integra	01 h	0	0	0	0	0
	24 h	0	0	0	0	0
	72 h	0	0	0	0	0
	7 dd	0	0	0	0	0
Pele escarificada	01 h	0	0	0	0	0
	24 h	0	0	0	0	0
	72 h	0	0	0	0	0
	7 dd	0	0	0	0	0

Quadro 2. Resultados dos ensaios de edema do creme protetor.

Eritema e Escaras	Leituras	Coelhos n°				
		1	2	3	4	5
Pele integra	01 h	1	2	3	4	5
	24 h	0	0	0	0	0
	72 h	0	0	0	0	0
	7 dd	0	0	0	0	0
Pele escarificada	01 h	0	0	0	0	0
	24 h	0	0	0	0	0
	72 h	0	0	0	0	0
	7 dd	0	0	0	0	0

Avaliação do sistema termorregulador

Os resultados expressos em graus centígrados, escala Celsius, estão apresentados nas formas de valor médio das (10) medições, valor mínimo e valor máximo e podem ser observados na Tabela 10.

Os resultados obtidos indicaram que o creme protetor não exerceu nenhuma alteração sobre o sistema termorregulador, nas condições ensaiadas.

Tabela 10. Resultados dos ensaios de avaliação do sistema termorregulador

Médio (°C)	Mínimo (°C)	Máximo (°C)
38,8	38,6	39,2

Estudo clínico comparativo, aberto, aleatorizado e controlado da perda de água transepidermal após aplicação de produto tópico

Os resultados das análises realizados com o produto tópico podem ser observados na Tabela 11. O creme protetor promoveu a redução na perda de água transepidermal, evidenciada por alterações significativas do equipamento tewameter, ao nível de significância de 5%, no tempo uma hora e meia após a aplicação, em relação ao Controle. Tal fato resulta que o creme não permitiu a perda de água da pele o que garante uma maior hidratação da pele, podendo caracterizar o produto como regenerador.

Tabela 11. Resultados observados, estatísticas descritivas e resultado da comparação para o produto: 063915-02 e Controle.

Participante	Creme Protetor			Controle			063915-02 – Controle		
	T0	T 1,5 h	Δ (T1,5h-T0)	T0	T 1,5 h	Δ (T1,5h-T0)	T0	T 1,5 h	Δ (T1,5h-T0)
001	12,2	10,9	-1,3	10,1	9,4	-0,7	2,1	1,5	-0,6
002	11,9	8,6	-3,3	9,2	8,1	-1,1	2,7	0,5	-2,2
003	7,7	8,1	0,4	8,1	7,5	-0,6	-0,4	0,6	1,0
004	9,9	8,1	-1,8	9,9	7,7	-2,2	0,0	0,4	0,4
005	11,2	9,6	-1,6	11,0	10,5	-0,5	0,2	-0,9	-1,1
006	12,4	11,0	-1,4	13,5	11,1	-2,4	-1,1	-0,1	1,0
007	12,9	10,4	-2,5	11,6	11,1	-0,5	1,3	-0,7	-2,0
008	10,3	8,6	-1,7	10,9	8,9	-2,0	-0,6	-0,3	0,3
009	10,7	10,7	0,0	13,5	12,4	-1,1	-2,8	-1,7	1,1
010	13,1	10,4	-2,7	13,6	12,0	-1,6	-0,5	-1,6	-1,1
012	12,9	11,2	-1,7	11,7	10,6	-1,1	1,2	0,6	-0,6
013	11,7	10,0	-1,7	10,5	10,3	-0,2	1,2	-0,3	-1,5
014	9,0	8,3	-0,7	10,6	10,5	-0,1	-1,6	-2,2	-0,6
015	12,2	11,1	-1,1	10,8	10,4	-0,4	1,4	0,7	-0,7
016	12,5	10,7	-1,8	11,9	11,5	-0,4	0,6	-0,8	-1,4
017	9,7	8,2	-1,5	10,5	10,2	-0,3	-0,8	-2,0	-1,2
018	10,5	8,7	-1,8	10,8	10,5	-0,3	-0,3	-1,8	-1,5
019	12,0	11,5	-0,5	12,3	12,9	0,6	0,6	-1,4	-2,0
020	10,0	9,9	-0,1	12,5	12,8	0,3	0,3	-2,9	-3,2
Média	11,2	9,8	-1,4	11,2	10,4	-0,8	0,2	-0,7	-0,8
Mediana	11,7	10,0	-1,6	10,9	10,5	-0,5	0,2	-0,7	-1,1
Mínimo	7,7	8,1	-3,3	8,1	7,5	-2,4	-2,8	-2,9	-3,2
Máximo	13,1	11,5	0,4	13,6	12,9	0,6	2,7	1,5	1,1
Erro Padrão	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,2
IC de 95%	[10,5; 11,9]	[9,2; 10,4]	[-1,9; -1]	[10,5; 11,9]	[9,7; 11,2]	[-1,16; -0,4]	[-0,7; 0,7]	[-1,2; -0,08]	[-1,1; -0,2]
Δ (%) em relação ao controle									-5,4
% de participantes com redução									73,7
P-Valor									0,011*

*** significativo ao nível de 0,1%; **significativo ao nível de 1%; *significativo ao nível de 5% (teste t de Student).

ANÁLISE SENSORIAL

No âmbito geral, a opinião sobre o produto foi classificada como “ótima” e as notas variaram entre 9 e 10, como apresentadas na Tabela 12. Além disso, os usuários relataram que o produto oferecia excelente absorção, visto que, ao ser aplicado possui toque sensorial agradável. Alguns relatos dos colaboradores são apresentados, a seguir:

- “Diminuiu o suor das mãos. Ao usar o produto juntamente com a luva, não houve incômodos usuais. Assim, não há a necessidade de trocar a luva várias vezes ao dia.” – relato do usuário;
- “Auxiliou na cicatrização de pequenos cortes inflamados”- relato do usuário;
- “Hidratou muito as mãos.” – relato do usuário.

A análise sensorial realizada com os colaboradores das empresas mostrou que o creme protetor apresenta qualidade aos quesitos avaliados, destacando, principalmente, a hidratação, espalhabilidade, absorção, aspecto sensitivo e o perfume. Além dos resultados de melhoria da saúde da pele dos colaboradores participantes, eles relataram melhorias no bem-estar pessoal. Tal fato justifica o investimento em creme que realmente comprove a eficácia e a segurança para o tratamento de dermatoses ocupacionais que são, ainda, negligenciadas no país e no mundo.

Tabela 12. Resultado da Avaliação feita pelos Colaboradores das empresas após aplicação do creme protetor.

Parâmetro	Nota Usuário 1	Nota Usuário 2	Nota Usuário 3	Nota Usuário 4	Média de notas
Espalhabilidade	10	10	10	10	10
Hidratação	10	10	10	10	10
Absorção	10	10	10	10	10
Sensorial de Aplicação	10	10	10	10	10
Recuperação das fissuras após 24h	10	8	5	10	8,25
Recuperação das fissuras após 48h	10	9	6	10	8,75
Recuperação das fissuras após 72h	10	10	7	10	9,25
Recuperação das fissuras após 96h	10	10	8	10	9,5
Perfume do Produto	10	10	10	10	10

Conclusão

De acordo com os resultados de todos os testes realizados, foi possível concluir que o creme protetor apresenta todas as características necessárias para ser apresentado ao mercado consumidor como um produto inovador e de qualidade. Os ensaios de comprovaram que o Creme Protetor não é alergênico, não é irritante e é classificado com Grupo 3/especial, ou seja, resistente a óleo, à água e a outros produtos testados. Mesmo com as alterações indetificadas na densidade e na perda de água, justificada pela formulação inovadora, o produto está apto a ser produzido, vendido e consumido de acordo com a NBR 16276 e ANVISA, que determina os padrões de qualidade e eficácia para os cremes de proteção. O teste de análise sensorial apresentado revela que o produto não teve apenas melhora na saúde da pele dos colaboradores participantes, mas também no bem-estar psicológico. Demonstrou, portanto, eficiência, segurança e praticidade em relação aos cremes protetores convencionais devido a formulação aerossol.

Agradecimentos

O creme protetor foi desenvolvido em parceria do Instituto SENAI de Tecnologia em Alimentos e Bebidas, Goiânia, Goiás, Brasil e com a empresa Parceira. Apoio do Edital Senai Sesi Inovação (2015).

Referências

1. Ali, S. A. Dermatoses ocupacionais. São Paulo: FUNDACENTRO/FUNDUNESP, **2001**, 223.
2. Almeida, I. F.; Gaio, A. R.; Bahia, M. F. Hedonic and descriptive skinfeel analysis of two oleogels: comparison with other topical formulations. *J Sens Stud.* **2008**.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16276: Cremes protetores de segurança contra agentes químicos- Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, **2017**.
4. Aust, L. B.; Oddo, L. P.; Wild, J. E.; Mills, O. H. Deupree, J. S. The descriptive analysis of skin care products by a trained panel of judges. *J Soc Cosmet Chem.* **1987**, 38, 443-48.
5. Bacle, I.; Meges, S.; Lauze, C.; Macleod, P.; Dupuy, P. Sensory analysis of four medical spa spring waters containing various mineral

- concentrations. *Int J Dermatol.* **1999**, 38, 784-86.
6. Brasil. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília, **2014**.
 7. Brasil. Guia para avaliação da segurança de produtos cosméticos. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **2003**.
 8. Brasil. Resolução RDC nº481, de 23 de setembro de 1999. Estabelece os parâmetros de controle microbiológico para os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Órgão Emissor: Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA, 27 de set. de **1999**.
 9. Brito, A. S. R. Manual de ensaios toxicológicos in vitro. Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, **1994**.
 10. Brown, T. Strategies for prevention: occupational contact dermatitis. *Occupational Medicine.* **2004**, 54, 450-457.
 11. Conselho Nacional de Saúde. Resolução n. 466 de 12 de dez. de 2012. Aprova as diretrizes e Normas Regulamentadoras de pesquisas envolvendo seres humanos. **2012**.
 12. Corazza, M. Barrier creams: facts and controversies. *Dermatitis.* **2014**, 25, 327-333.
 13. Farmacopeia Brasileira, 5.ed. São Paulo: Atheneu, **2010**.
 14. Fernandez O, Canosa JM, Lazzarini R, Duarte I. Associação de urticária de contato e dermatite alérgica de contato com borracha. *An Bras Dermatol.* **2009**;84:177-9. 7.
 15. Hutchings CV, Shum KW, Gawkrödger DJ. Occupational contact dermatitis has an appreciable impact on quality of life. *Contact Dermatitis.* **2001**;45:17-20.
 16. Instituto Nacional de Controle de Qualidade e Saúde. Manual da qualidade: ensaio de irritação cutânea primária. Rio de Janeiro. **2001**, 15.
 17. Isaac, V. L. B.; Cefali, L. C.; Chiari, B. G.; Oliveira, C. C. L. G.; Salgado, H. R. N.; Correa, M. A. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. *Rev Cienc Farm Básica Apl.* **2008**, 29, 85-100.
 18. Lee, I. S.; Yang, H. M.; Kim, J. W.; Maeng, Y. J.; Lee, C. W.; Kang, Y. S. Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream. *J Sens Stud.* **2005**, 20, 421-33.
 19. Mahmoud, G.; Lachapelle, J. M.; Neste, D. Histological assessment of skin damage by irritants: it's possible use in the evaluation of a 'barrier cream'. *Contact Dermatitis.* **1984**, 11, 179-185.
 20. Mendes, R. Patologia do trabalho. Atheneu, **2003**, 2, 1444-1454.
 21. Meding B, Wrangsjök, Jarvholm B. Fifteen-year follow-up of hand eczema: persistence and consequences. *Br J Dermatol.* **2005**;152:975-80.
 22. Montagner, Divanécia, Corrêa, Giane Márcia. Stability evaluation of cream with different pHs in urea. *Rev. Bras. Farm.*, 85(3): 69-72, **2004**
 23. Mostosi, C.; Simonart, T. Effectiveness of barrier creams against irritant contact dermatitis. *Dermatology.* **2016**, 232, 353-362.
 24. Muñoz, A. M.; Cívile, G.V.; Carr, B.T. Sensory evaluation in quality control. New York: Van Nostrand Reinhold. **1993**, 240.
 25. Parente, M. F.; Gambaro, A.; Solana, G. Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties. *J Cosmet Sci.* **2005**, 56, 175-82.
 26. Rogiers, V.; Balls, M.; Basketter, D.; Berardesca, E.; Edwards, C.; Elsner, P. The potential use of non-invasive methods in the safety assessment of cosmetic products - The report and recommendations of an ECVAM/EEMCO. *ATLA.* **1999**, 27, 515-537.
 27. Santos, H. Toxicologia: a garantia de cosméticos seguros. *Cosmet Toilet.* 2008; 20, 20-4.
 28. Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalhador. Portaria n. 26 de dez. de 1994. Classifica os Cremes Protetores como Equipamento de proteção Individual (EPI), com sua inclusão da Norma Regulamentadora. **1994**.
 29. Secretaria de Segurança e Saúde do Trabalhador. Portaria n. 452 de 20 de nov. de 2014, Anexo II. Normas Técnicas aplicáveis aos EPI. **2014**.
 30. Silva Júnior. Obtenção e avaliação de forma farmacêutica semi-sólida fitoterápica contendo extrato seco por nebulização de *Simphytum officinale L.* (confrei). São Paulo, Tese de doutorado, Programa de Pós graduação em Fármacos e Medicamentos, Universidade de São Paulo, **2006**.
 31. Wortel, V. A.; Wiechers, J. W. Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products. *Food Qual. Pref.* **2000**, 11, 121-27.
 32. Zhai, H. Maibach, H. I. Barrier creams skin protectants: can you protect skin? *J Cosmet Dermatol.* **2002**, 1, 20-23.
 33. Zur Mühlen, A.; Klotz, A.; Allef, P.; Weimans, S.; Veeger, M.; Thörner, B.; Eichler, J. O. Using skin models to assess the effects of a pre-work cream. *Methodological aspects and perspective of the industry. Curr Probl Dermatol.* **2007**, 34, 19-32.

Nathalia P. Barbosa*, Giselle V. G. Lopes, Patrícia de A. Moreira, Adriana A. de Carvalho & Christiane S. Almeida

Instituto SENAI de Tecnologia em Alimentos e Bebidas. Escola SENAI Vila Canaã. Rua Professor Lázaro Costa 348, Vila Canaã, CEP 74.415-420, Goiânia, Goiás, Brasil.

*E-mail: istvilacanaa@sistemafieg.org.br

Reflexões Sobre Ciência

Introdução

Vivemos numa época marcada pelas conquistas científicas e tecnológicas. Em nenhum outro momento da história, a humanidade compreendeu a natureza de forma tão profunda. Em nenhum outro momento da história, a humanidade explorou a natureza de forma tão intensa. Ciência e tecnologia andam de mãos dadas. Quanto maior o conhecimento científico, mais e melhores tecnologias poderão ser desenvolvidas. Quanto mais tecnologia, mais e melhores serão as possibilidades de pesquisas científicas. Além disso, quanto mais desenvolvermos o conhecimento científico, mais nos desenvolveremos enquanto sociedade humana. Lembremos que toda civilização pré-científica sempre imaginou a Terra parada e o Sol girando em torno de nós. Apenas com o advento da ciência, que a humanidade foi capaz de perceber que, na realidade, o que ocorre é justamente o contrário. Ou seja, o desenvolvimento científico muda a sociedade, tanto tecnológica quanto intelectualmente.

Do ponto de vista histórico, apenas recentemente, chegamos a um nível robusto, profundo e consistente de conhecimento sobre a natureza. Por exemplo, boa parte da comunicação mundial é realizada, explorando-se as propriedades das ondas eletromagnéticas. Contudo, o conceito de onda eletromagnética surgiu na Terra apenas em 1864, quando James C. Maxwell apresentou sua teoria onde apresentou a possibilidade de campos elétricos e magnéticos se propagarem, de forma acoplada, como uma onda. Antes de 1864, ninguém jamais imaginou, de forma sistemática, qualquer suposição do tipo.

Sabemos que, ao longo de muitas gerações, as espécies são mutáveis e, com isso, novas espécies podem ser criadas. O principal responsável pela introdução de tal ideia foi Charles R. Darwin, sendo seu principal trabalho, o livro “A Origem das Espécies”, publicado em 1859. Atualmente, estudamos no colégio a forma em dupla hélice do DNA, e

como, a partir desse formato, uma célula realiza o processo de duplicação do material genético. Lembremos que esse modelo foi proposto por James D. Watson e Francis H. C. Crick apenas em 1953, pouco mais de meio século atrás. A lista de descobertas revolucionárias e novas, menos de dois séculos, é extensa. Majoritariamente, o estágio atual da ciência e da tecnologia foi desenvolvido nesse período.

Paralelamente, e talvez paradoxalmente, a partir dos últimos dez ou vinte anos, nossa época também tendo sido marcada por um crescente distanciamento do espírito científico. Aparentemente, a massificação do acesso à informação, gerada com o advento da internet, tem ajudado a ampla disseminação de informações sobre, literalmente, tudo. Nesse contexto, o conhecimento científico, histórico e arduamente construído, é apresentado quase que em pé de igualdade com informações com pouco, ou nenhum, embasamento, causando uma pseudoconfusão entre fatos e opiniões. A própria noção de ciência, em muitos casos, tem sido apresentada de forma leviana. *Fakenews* são apenas uma parte, talvez pequena, das consequências negativas resultantes desse processo. Tudo isso tem contribuído para uma sensação de desconfiança generalizada na sociedade moderna. Reforçando a ideia de uma sociedade líquida (utilizando a metáfora do sociólogo Zygmunt Bauman).

Pensando em apresentar um norte, principalmente aos alunos dos cursos de graduação, compilamos reflexões sobre o que é ciência, o método científico, a construção do conhecimento científico, a verdade científica e pontos correlatos. As reflexões apresentadas aqui são de renomados cientistas da atualidade, ou seja, como a ciência é vista pelos grandes cientistas? Pensamos que as melhores pessoas para guiarem uma reflexão sobre ciência são justamente os grandes cientistas. Neste trabalho, definimos como cientista da atualidade aquele que desenvolve, ou desenvolveu, trabalho científico nas últimas três décadas.

Acreditamos que as reflexões apresentadas aqui são representativas da comunidade científica internacional.

Embora sejam representativas, é importante notar que elas, provavelmente, não perfazem consenso total, e, com certeza, não exaurem o tema em questão. Seleccionamos cinco textos de cientistas de áreas distintas: Bioquímica, Física, Química, Biologia e Astronomia. Optamos por escolher textos que enfatizam aspectos complementares, de forma a tentar obter uma certa fluidez entre os escritos. Em todos os casos, retiramos algumas passagens do texto original. Esperamos que o leitor busque pelos trabalhos originais, os quais estão indicados nas referências.

Os Autores

Nossa primeira reflexão foi extraída do início do monumental “Princípios de Bioquímica de Lehninger”,¹ cujos autores são David L. Nelson e Michael M. Cox. O livro em questão é mundialmente adotado como material didático em disciplinas de bioquímica e correlatas. Nelson obteve o doutorado em Bioquímica pela *Stanford Medical School* e realizou pós-doutorado na *Harvard Medical School*. Em 1971, Nelson ingressou na *University of Wisconsin-Madison*, tornando-se professor catedrático de bioquímica em 1982. Já Cox obteve o doutorado na *Brandeis University* e realizou o pós-doutorado em *Stanford*. Ele mudou-se para a *University of Wisconsin-Madison* em 1983, tornando-se professor catedrático de bioquímica em 1992. Por quase três décadas, ambos têm lecionado cursos relacionados à bioquímica para estudantes de graduação e pós-graduação.

A segunda reflexão foi extraída do capítulo 1 do célebre “Curso de Física Básica” de H. Moysés Nussenzveig.² O livro é adotado nacionalmente como material didático nos cursos de Física e correlatos. Nussenzveig doutorou-se em Física em 1957 pela Universidade de São Paulo. Realizou pós-doutorado pela *University of Birmingham* (Inglaterra), pelo *Eidgenossische Technische Hochschule* (Suíça), pela *University of Utrecht* (Holanda) e pela *Technical University Eindhoven* (Holanda). Ele é Professor Emérito da UFRJ, *Fellow da American Physical Society*, da *Optical Society of America* e da TWAS, Prêmio *Max Born da Optical Society of America*, Prêmio Nacional de Ciência e Tecnologia, Grã-Cruz da Ordem Nacional do Mérito Científico e membro titular da Academia Brasileira de Ciências.

O próximo texto vem do prólogo do livro “On Being: A scientist’s exploration of the great questions of existence”

de Peter Atkins.³ Atkins é também autor dos livros “Físico-química” e “Química Inorgânica”, mundialmente adotados como material didático nos cursos química e correlatos. Ele doutorou-se em Química em 1964 pela *University of Leicester* e realizou pós-doutorado na *University of California*. Em 1969, ganhou a Medalha de Honra da *Royal Society of Chemistry*. Foi professor de Físico-química na *Oxford University* até se aposentar em 2007.

A quarta reflexão foi escrita por Richard Dawkins, sendo extraída de seu livro “O Capelão do Diabo”, Capítulo 2 “O que é verdade?”.⁴ O livro em questão é uma coletânea de ensaios sobre temas como darwinismo, ética na ciência, alimentos transgênicos, medicina alternativas, pós-modernismo, religião, educação, dentre outros. Dawkins é mundialmente conhecido por seus livros de divulgação científica, tais como “O Gene Egoísta” e “O Relojoeiro Cego”. Ele doutorou-se em zoologia em 1966 pela *Oxford University*. Nessa universidade, ele foi Professor Para a Compreensão Pública da Ciência de 1995 a 2008.

Nossa última reflexão foi obtida a partir da gravação da última entrevista concedida por Carl Sagan,⁵ a entrevista pode ser assistida no portal do youtube. Sagan é mundialmente reconhecido por ter sido um grande divulgador da ciência. Ele escreveu vários livros, como “Os Dragões do Éden” e “Contato”, além de ter sido coautor e apresentador da série de televisão “Cosmos: Uma Viagem Pessoal”. Sagan doutorou-se em astronomia em 1960 pela *University of Chicago*. Por vários anos, ele foi professor de astronomia na *Cornell University*, onde também foi diretor do Laboratório Para Estudos Planetários.

Reflexões Sobre Ciência

DAVID L. NELSON E MICHAEL M. COX

(...) Ciência é tanto um modo de pensar sobre o mundo natural como a soma das teorias e informações que resultam desse pensamento. O poder e o sucesso da ciência resultam diretamente da confiança nas ideias a serem testadas: informação sobre fenômenos naturais que podem ser observados, medidos e reproduzidos, além de teorias que têm valor prognóstico. O progresso da ciência se baseia em uma suposição fundamental, muitas vezes, não explícita, mas crucial para a empreitada: a de que as

leis que governam as forças e os fenômenos existentes no universo não estão sujeitos a mudanças. O ganhador do Prêmio Nobel, Jacques Monod, referiu-se a essa suposição como o “postulado da objetividade”. Assim, o mundo natural pode ser compreendido, aplicando-se um processo de questionamento – o método científico. A ciência não poderia ter sucesso em um universo que nos pregasse peças. Diferentemente do postulado da objetividade, a ciência não faz nenhuma afirmativa inviolável sobre o mundo natural. Uma ideia científica útil é aquela que (1) tenha sido ou possa ser mensurada de maneira reproduzível e (2) pode ser utilizada para prever novos fenômenos de maneira precisa.

(...) O método científico é, na realidade, uma coleção de caminhos, todos levando a uma descoberta científica. No caminho da hipótese e experimentação, o cientista levanta uma hipótese e a submete a um teste experimental. Muitos processos, com os quais os bioquímicos trabalham todos os dias, foram descobertos dessa maneira. A estrutura do DNA elucidada por James Watson e Francis Crick levou à hipótese de que os pares de bases constituíam a base para a transferência de informações na síntese de *polinucleotídeos*(...).

Watson e Crick produziram sua estrutura do DNA, por meio de um processo de construção de modelo e cálculo. Não houve experimento real envolvido, embora a construção do modelo e os cálculos realizados tenham utilizado dados coletados por outros cientistas. Muitos cientistas aventureiros aplicaram o processo de exploração e observação como um caminho para a descoberta. Viagens históricas de descoberta (entre elas a de Charles Darwin no H.M.S. Beagle, em 1831) ajudaram no mapeamento do planeta, na catalogação dos seres vivos, e modificaram a forma como encaramos o mundo. (...) Um processo análogo ao da hipótese e experimentação é o da hipótese e dedução. Crick fundamentou que deveria existir uma molécula adaptadora que facilitasse a tradução da informação do RNA mensageiro em proteína(...).

Nem todos os caminhos para a descoberta envolvem planejamento. Frequentemente, a sorte também faz sua parte. A descoberta da penicilina por Alexander Fleming, em 1928, e dos RNA catalisadores, por Thomas Cech, no início dos anos 1980, foram feitas por um golpe de sorte, embora alcançadas por cientistas bem preparados para explorá-las(...).

Esses diversos caminhos que levam à descoberta científica podem parecer um tanto diferentes, mas têm importantes aspectos em comum. Eles se concentram no mundo natural. Baseiam-se na observação e/ou experimentação reproduzíveis. Todas as ideias, palpites e fatos experimentais que se originam dessas empreitadas podem ser testados e reproduzidos por cientistas em qualquer lugar do mundo. Todos podem ser utilizados por outros cientistas para construir novas hipóteses e fazer novas descobertas. Todos levam à informação, que é incluída apropriadamente no mundo da ciência. (...) Nenhuma jornada humana é mais empolgante e potencialmente recompensadora do que a tentativa, às vezes bem-sucedida, de compreender parte do mundo natural.

H. MOYSÉS NUSSENZVEIG

Faremos apenas algumas observações sobre o método científico.

1. Observação e experimentação: são o ponto de partida e ao mesmo tempo o teste crucial na formulação das leis naturais. (...) O bom acordo com a experiência é o juiz supremo da validade de qualquer teoria científica. Assim, o diálogo Hegeliano: “Só pode haver sete planetas. - Mas isso contradiz os fatos! - Tanto pior para os fatos!” representa o oposto da atitude científica. A única autoridade reconhecida como árbitro decisivo da validade de uma teoria é a verificação experimental de suas consequências. Entretanto, “embora a ciência se construa com dados experimentais, da mesma forma que uma casa se constrói com tijolos, uma coleção de dados experimentais ainda não é ciência, da mesma forma que uma coleção de tijolos não é uma casa” (Poincaré).
2. Abstração, indução: Já se disse que a primeira lei da ecologia é: “Tudo depende de tudo”; é por isso que problemas ecológicos são tão complexos. Em certa medida, o mesmo vale para a física ou qualquer outra ciência natural. Quando uma maçã cai da árvore, o movimento da Terra sofre uma (pequeníssima!) perturbação, e ele também é afetado pelo que acontece em galáxias extremamente distantes. Entretanto, seria impossível chegar a formulação de leis naturais se procurássemos levar em conta

desde o início, no estudo de cada fenômeno, todos os fatores que possam influenciá-lo, por menor que seja essa influência. O primeiro passo no estudo de um fenômeno natural consiste em fazer abstração de grande número de fatores considerados inessenciais, concentrando a atenção apenas nos aspectos mais importantes. O julgamento sobre o que é ou não importante já envolve a formulação de modelos e conceitos teóricos, que representam, segundo Einstein, uma “livre criação da mente humana”. Uma vez atingido certo estágio no desenvolvimento de conceitos e modelos, pode-se procurar, por meio de um processo indutivo, formular leis fenomenológicas, ou seja, obtidas diretamente a partir dos fenômenos observados, como forma sintética e mais econômica de descrevê-los. Convém frisar que este é apenas um de muitos processos possíveis que têm sido empregados na formulação de leis físicas.

3. Leis e teorias físicas: (...) Uma boa teoria: a) Deve ser capaz de reduzir grande número de fenômenos diversos a um pequeno número de leis simples, mostrando que podem ser deduzidos matematicamente a partir dessas leis básicas; b) Deve ter poder preditivo: a partir das leis básicas, deve ser possível prever fenômenos novos que possam ser comparados com a experiência. Uma teoria deve sempre ser explorada em todas as direções possíveis, no sentido de verificação de suas previsões. Um dos maiores triunfos da teoria da gravitação universal foi a predição da existência de Netuno, feita por Adams e Leverrier em 1846.
4. Domínio de validade: Todas as teorias físicas conhecidas sempre têm representado aproximações aplicáveis num certo domínio da experiência. Assim, por exemplo, as leis da mecânica clássica são aplicáveis aos movimentos usuais de objetos macroscópicos, mas deixam de valer: (i) para velocidades comparáveis com a velocidade da luz, quando aparecem efeitos relativísticos; (ii) para objetos na escala atômica, quando temos de empregar a mecânica quântica. Entretanto, uma “revolução científica” raramente inutiliza

por completo as teorias precedentes. A validade aproximada dessas teorias no domínio em que já haviam sido testadas experimentalmente garante, em geral, sua sobrevivência nesse domínio. Assim, a mecânica clássica continua sendo aplicável a uma grande variedade de movimentos macroscópicos.

Uma nova teoria representa em regra uma generalização da antiga, estendendo-a a um domínio mais amplo, mas contendo-a, muitas vezes, como caso particular ou caso limite, válido aproximadamente no domínio anterior. Isto não impede que os conceitos básicos da nova teoria possam diferir radicalmente dos anteriores.

O processo de “seleção natural”, pelo qual passam as teorias científicas, exige que sejam sempre submetidas a uma ampla crítica pela comunidade científica internacional e ao maior número possível de testes experimentais. Por isso, o segredo e o dogma são inimigos da ciência e a liberdade de comunicação e de pesquisa são vitais para o seu florescimento.

PETER ATKINS

O método científico pode iluminar todos e quaisquer conceitos, mesmo aqueles que têm incomodado a humanidade desde os primeiros lampejos da consciência e continuam a fazê-lo ainda hoje. Ele pode elucidar o amor, a esperança e a caridade. Pode elucidar também as grandes inspirações para a realização humana, os sete pecados capitais: orgulho, inveja, raiva, ganância, preguiça, gula e luxúria (...).

(...) O método científico emergiu surpreendentemente tarde na história humana. A humanidade levou vários milhares de anos até tropeçar no modo muito simples, e para nós agora um tanto óbvio, de descobrir o cerne das coisas: fazer observações e então comparar as anotações. Claro, existem sofisticções de ambos os componentes, a ciência não é uma simples caminhada jovial pela natureza. (...) As observações não podem ser deixadas soltas ao vento, sendo influenciadas por parâmetros incontroláveis: elas devem ser focadas e isoladas. As observações também não podem ser apenas a recitação de pré-conceitos e pré-concepções: elas devem ser experimentos. As comparações de anotações não podem ser conversas vazias: escrutínios minuciosos e avaliações por peritos especialistas é a ordem do dia. Às vezes, por descuido do revisor ou engano do revisado, erros,

intencionais ou não, escapam à luz da intensa inspeção – mas, nunca por muito tempo, para o escrutínio minucioso o tempo é infinito. De fato, quanto mais extravagante for a afirmação, quanto mais revolucionário será o pensamento, assim mais intensa será a pressão sobre a sua avaliação.

Então, há o extraordinário casamento entre observação e matemática. A humanidade (...) desenvolveu uma robusta linguagem de extremo rigor e austeridade que mostrou-se ser uma ferramenta perfeita para exprimir objetivamente as consequências de um salto imaginativo e qualitativo. Em outras palavras, a humanidade adicionou a espinha dorsal a uma fantasia, para que esta possa suportar a aspereza da comparação quantitativa da predição com a observação (...).

Nem toda a ciência, no entanto, avança montada na grande aliança entre experiência e matemática. Darwin não formulou sua teoria da seleção natural em termos de dispositivos matemáticos, ainda sim, ela tem um poder extraordinário. Suas ideias conduziram a aspectos da teoria que foram capazes de ser formulados matematicamente. Dessa forma, o poder da teoria foi amplamente estendido. Mas, em seu cerne, a seleção natural não é uma teoria matemática e ainda sim não lhe falta poder. De fato, é indiscutível que a teoria de seleção natural é uma das teorias mais poderosas dentre todas as teorias já propostas, de uma simples semente de ideia, uma grande floresta de consequências emerge.

Em poucas palavras, a ciência tem como princípio central a publicação compartilhada, a observação controlada, que chamamos de experimento, e, onde for apropriado, ela será guiada, melhorada e propagada pela austeridade do rigor da lógica matemática.

(...) Em suma, eu reafirmo minha alegação de que o método científico é o único meio de descobrir a realidade da natureza, embora suas interpretações atuais estejam abertas a revisão, a abordagem, fazer observações e comparar anotações, sobreviverão para sempre como a única maneira de se adquirir conhecimento confiável.

RICHARD DAWKINS

(...) Suponha que concordemos, por um momento, em tratar a verdade científica apenas como uma verdade entre várias outras, e a coloquemos lado a lado com todas as suas competidoras: a verdade trobriandesa, a verdade kikuyu, a verdade maori, a verdade inuíte, a

verdade navajo, a verdade ianomâmi, a verdade Kung San, a verdade feminista, a verdade islâmica, a verdade hinduísta. A lista é interminável — e isso, por si só, já é uma observação reveladora.

Teoricamente, as pessoas poderiam abrir mão de sua fidelidade a uma “verdade” e mudar para uma outra qualquer cujo mérito considerassem maior. Mas com base em que elas o fariam? Por que razão alguém abandonaria, por exemplo, a verdade kikuyu, para abraçar a verdade navajo? Mudanças movidas por mérito são raras. Com uma exceção, de crucial importância. O único membro da lista que é capaz de regularmente persuadir os neófitos quanto à sua superioridade é a verdade científica. As pessoas são leais a outros sistemas de crença pela simples razão de que foram criadas daquela maneira e nunca chegaram a conhecer uma alternativa melhor. Quando elas têm a sorte de poder escolher, os médicos e outros profissionais do gênero prosperam, ao passo que os feiticeiros entram em declínio. Mesmo aqueles que não têm, ou não podem ter, uma educação científica optam por se beneficiar da tecnologia que a educação científica de outras pessoas tornou disponível. (...)

Basta de relativismo cultural. Um outro tipo de questionador enfadonho prefere deixar escapar o nome de Karl Popper ou (como está mais na moda) o de Thomas Kuhn:

“Não há verdade absoluta. Nossas verdades científicas não passam de hipóteses que ainda não foram refutadas, que acabarão por ser substituídas. No pior dos casos, as “verdades” de hoje, depois da próxima revolução científica, nos parecerão pitorescas e absurdas, se não realmente falsas. O melhor que os cientistas podem almejar é uma série de aproximações que progressivamente reduzem os erros, sem nunca chegar a eliminá-los.”

A importunação popperiana resulta em parte do fato accidental de que os filósofos da ciência são tradicionalmente obcecados por um episódio da história científica: a comparação entre as teorias da gravidade de Newton e de Einstein. É verdade que a lei do inverso do quadrado de Newton mostrou ser uma aproximação, um caso especial da fórmula mais geral de Einstein. Se conhecermos somente essa passagem da história da ciência, é bem possível que acabemos por concluir que todas as verdades aparentes são meras aproximações cujo destino é a substituição (...).

Se eu estivesse sentado no banco das testemunhas e o promotor, apontando seu dedo austero na minha direção, perguntasse “É ou não é verdade que você estava em Chicago na noite do crime?”, seguramente não perderiam muito tempo comigo caso eu respondesse: “O que você entende por ‘verdade’? A hipótese de que eu estava em Chicago não foi refutada até o momento, mas é apenas questão de tempo antes que se possa ver que ela não passa de uma aproximação”.

(...) É simplesmente verdadeiro que o Sol é mais quente que a Terra e que a escrivanhina na qual eu escrevo neste momento é feita de madeira. Essas não são hipóteses que aguardam refutação, nem aproximações temporárias de uma verdade sempre impalpável; também não são verdades locais que poderiam ser contestadas em uma outra cultura. E o mesmo se pode dizer com segurança em relação a muitas verdades científicas, ainda que não possamos vê-las “com os nossos próprios olhos”. A dupla hélice do DNA será sempre verdadeira, assim como será sempre verdadeiro que, se você e um chimpanzé (ou um polvo ou um canguru) seguirem o rastro de seus antepassados até um ponto suficientemente longínquo, acabarão por encontrar um ancestral comum. Para os demasiado formalistas, essas são hipóteses que no futuro podem vir a ser refutadas. Mas elas jamais o serão. Estritamente falando, a verdade de que não havia seres humanos no período Jurássico ainda é uma conjectura, que poderia ser refutada a qualquer momento pela descoberta de um único fóssil autenticamente datado por uma bateria de métodos radiométricos. Pode ser que isso aconteça. Quer apostar? Mesmo que se trate de hipóteses nominalmente não comprovadas, essas afirmações são verdadeiras, exatamente no mesmo sentido das verdades ordinárias da vida cotidiana; elas são verdadeiras no mesmo sentido em que é verdade que você tem uma cabeça e que a minha escrivanhina é de madeira (...).

(...) A física moderna nos ensina que a verdade não se limita ao que os nossos olhos podem ver, ou ao que pode ver a limitada mente humana, desenvolvida como ela foi para dar conta de objetos de tamanho médio movimentando-se a velocidades médias ao longo de distâncias médias na África. Em face desses profundos e sublimes mistérios, os arroubos intelectuais equivocados dos pedantes da pseudofilosofia simplesmente não se mostram merecedores de nossa atenção.

CARL SAGAN

(...) não é que as pseudociências e superstições e as chamadas crenças da Nova Era ou o fundamentalismo são coisas novas. Eles estão conosco desde que somos humanos. Mas, vivemos numa era baseada em ciência e tecnologia, com formidáveis poderes tecnológicos.

(...) E se nós não as entendemos, e por “nós” eu quero dizer nós, o público em geral, se for algo do tipo “eu não sou bom nisso, não sei nada sobre”, então quem está tomando todas as decisões sobre ciência e tecnologia que determinarão em que tipo de futuro nossos filhos viverão? Apenas alguns membros do congresso?

(...) Há dois tipos de perigo. Um é o que eu acabei de dizer. Que é criarmos uma sociedade baseada em ciência e tecnologia onde ninguém diz nada sobre ciência e tecnologia. Esta mistura combustiva de ignorância e poder, cedo ou tarde, vai explodir nas nossas caras. Quero dizer, quem está comandando ciência e tecnologia numa democracia onde o povo não sabe nada sobre isso?

E a segunda razão pela qual eu me preocupo com isso é que ciência é mais do que um corpo de conhecimento. É uma forma de pensar. Uma forma cética de interrogar o Universo, com pleno entendimento da falibilidade humana. Se nós não estamos aptos a fazer perguntas céticas para interrogar aqueles que nos dizem que algo, é verdade e sermos céticos quanto àqueles que são autoridade então estamos à mercê do próximo charlatão político ou religioso que aparecer. É aquilo que Thomas Jefferson enfatizou bastante. Não é o suficiente, dizia ele, exaltar certos direitos civis em uma constituição ou declaração de direitos. O povo tem que ser educado. E tem que praticar seu ceticismo e sua educação. De outra forma, nós não controlaremos o governo. O governo é que nos controlará.

(...) As pessoas conseguem ver as estatísticas do esporte. Olhe quantas pessoas podem fazer isso. Entender ciência não é mais difícil do que isso. Não envolve grandes atividades intelectuais. Mas, a questão sobre a ciência, primeiro de tudo, ela está atrás de como que o Universo realmente é. E não do que nos faz sentir bem. E muito das doutrinas opositoras está atrás do que nos faz sentir bem. E não do que é verdade.

(...) Vamos olhar mais profundamente. O que é fé? É a crença na ausência de evidência. Eu não pretendo dizer a ninguém em que acreditar. Mas, para mim, acreditar quando

não há evidência persuasiva é um erro. A ideia é segurar a crença até que haja evidência persuasiva o bastante. E se o Universo não for de acordo com as nossas predisposições, então temos a obrigação de aceitar o Universo como ele realmente é.

(...) Deixe-me dizer. Religião lida com história, com poesia, com ótima literatura, com ética, com moral, incluindo a moralidade de tratar com compaixão os menos afortunados dentre nós. Todas estas coisas eu apoio totalmente. Onde a Religião se mete em encrenca são nos casos onde ela finge saber algo sobre ciência. A ciência na Bíblia, por exemplo, foi aprendida pelos judeus dos babilônios durante o cativeiro babilônico em 600 a.C. Era a melhor ciência do planeta, mas, nós aprendemos algumas coisas depois disso.

(...) Isto é parte de ser um humano. Os humanos tiveram este tipo de pensamento mágico por toda a nossa história. O problema é que hoje a tecnologia atingiu proporções formidáveis, talvez até incríveis, então os perigos de pensar desta forma são maiores. Não que isso seja uma coisa nova.

Reflexões Finais

Nossas reflexões iniciaram e terminaram com a ideia de que, fundamentalmente, ciência é uma forma cética e metódica de pensar e interrogar o Universo que vivemos. Existem caminhos diferentes para se chegar à descoberta científica, mas, como aponta Nelson e Cox: “Esses diversos caminhos que levam à descoberta científica podem parecer um tanto diferentes, mas têm importantes aspectos em comum. Eles se concentram no mundo natural. Baseiam-se na observação e/ou experimentação reproduzíveis.”.

Ao longo dos caminhos, outro fator fundamental é a construção de modelos abstratos para descreverem situações do mundo real. Segundo Nussenzveig: “O primeiro passo no estudo de um fenômeno natural consiste em fazer abstração de grande número de fatores considerados inessenciais, concentrando a atenção apenas nos aspectos mais importantes. O julgamento sobre o que é ou não importante já envolve a formulação de modelos e conceitos teóricos, que representam, segundo Einstein, uma ‘livre criação da mente humana’.”.

A construção de modelos abstratos, quase sempre, de forma direta ou indireta, é baseada na robustez do rigor lógico da linguagem matemática. Como apontado

por Atkins: “Então, há o extraordinário casamento entre observação e matemática. A humanidade (...) desenvolveu uma robusta linguagem de extremo rigor e austeridade que mostrou-se ser uma ferramenta perfeita para exprimir objetivamente as consequências de um salto imaginativo e qualitativo.”. Lembremos a famosa frase de Galileu Galilei “A matemática é o alfabeto com o qual Deus escreveu o Universo”.

Embora a ciência seja construída a partir de modelos abstratos e que novos modelos podem surgir. É importante enfatizar que, em geral, novos modelos não inutilizam os modelos anteriores nos domínios em que já haviam sido testados experimentalmente. Além disso, no estágio atual de desenvolvimento científico, existem modelos, ou aspectos de determinados modelos, com *status* de realidade objetiva, ou seja, algo que já é bem estabelecido e que representa uma “verdade científica”. Como indica Dawkins: “É simplesmente verdadeiro que o Sol é mais quente que a Terra e que a escrivinha na qual eu escrevo neste momento é feita de madeira. Essas não são hipóteses que aguardam refutação, nem aproximações temporárias de uma verdade sempre impalpável; também não são verdades locais que poderiam ser contestadas em uma outra cultura. E o mesmo se pode dizer com segurança em relação a muitas verdades científicas, ainda que não possamos vê-las ‘com os nossos próprios olhos’. A dupla hélice do DNA será sempre verdadeira, assim como será sempre verdadeiro que, se você e um chimpanzé (ou um polvo ou um canguru) seguirem o rastro de seus antepassados até um ponto suficientemente longínquo, acabarão por encontrar um ancestral comum.”.

Por fim, abordamos o aspecto social da ciência. O conhecimento científico foi arduamente construído ao longo de séculos. Hoje, vivemos numa época marcada pelas conquistas científicas e tecnológicas, ciência e tecnologia andam de mãos dadas. A manutenção das instituições de pesquisa é feita, em grande parte, com dinheiro público. Ao mesmo tempo, os resultados desse empreendimento são partilhados, de forma desigual, na população. Nesse contexto, é imprescindível a educação científica na sociedade como um todo. Só assim, teremos condições de direcionar a sociedade rumo a um futuro melhor para todos, com desenvolvimento social e econômico. Como nos advertiu Sagan: “Se nós não estamos aptos a fazer

perguntas céticas para interrogar aqueles que nos dizem que algo é verdade e sermos céticos quanto àqueles que são autoridade então estamos à mercê do próximo charlatão político ou religioso que aparecer.”.

Referências

1. Nelson, D. L.; Cox, M.M.; Princípios de Bioquímica de Lehninger. Título original: Lehninger principles of biochemistry. 6° Ed., Artmed: Porto Alegre, **2014**.
2. Nussenzveig, H. M.; Curso de Física Básica: Mecânica. 4° Ed., Vol. 1, Blucher: São Paulo, **2002**.
3. Atkins, P.; On Being: A scientist's exploration of the great questions of existence. Oxford University Press: Oxford, **2011**.
4. Dawkins, R.; O Capelão do Diabo. Título do original: A Devil's Chaplain. Companhia das Letras: São Paulo, **2005**.
5. Sagan, C.; Entrevista com Carl Sagan de 27 de maio de 1996. Disponível em: <<https://youtu.be/c2sJbjO3Vis>>. Acesso em: 07 de maio de **2018**.

Ivo A. Marques*

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física,
Campus Samambaia, CEP 74690-900, Goiânia-GO,
Brasil.

*E-mail: ivo@ufg.br

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, 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@sistemafieg.org.br.

Soluções Tecnológicas que se encaixam na Indústria

Consultoria

- Produtividade
- Segurança de Alimentos
- Qualidade
- Normas, Legislações e regulamentos técnicos

**Pesquisa,
Desenvolvimento e
Inovação de Produto e
Processo.**

Metrologia

- Análises Microbiológicas
- Análises Físico-químicas
- Análises Sensoriais
- Shelf Life



Mais informações: www.senaigo.com.br/institutos
Contato: (62) 3227-6550 / 6573
E-mail: ist.vilacanaa@sistemafieg.org.br

INSTITUTO SENAI
DE TECNOLOGIA
ALIMENTOS E BEBIDAS