

REVISTA

Processos Químicos

Revista científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 3
n° 5
Jan/Jun
2009

Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática

Após os antibióticos, enzimas são os produtos microbianos mais explorados na indústria biotecnológica



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.3, n.5, ano 3, jan/jun 2009

Paulo Afonso Ferreira

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Manoel Pereira da Costa

Diretor de Educação e Tecnologia

Ítalo de Lima Machado

Gerente de Educação Profissional

Francisco Carlos Costa

Diretor da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Joana Darc Silva Borges

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Angelma Genaro

Anselmo Eucana de Oliveira

Carlito Lariucci

Eliane Vieira Rosa

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Joana Darc Silva Borges

José Daniel Gonçalves Vieira

Kleber Carlos Mundim

Manoel Pereira Costa

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

www.senaigo.com.br

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.3,
n.5 (jan/jun, 2009). Goiânia: SENAI/DR.

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

v.: il.

Semestral

Editada pela Assessoria de Comunicação e
Marketing do Sistema FIEG

ISSN 1981-8521

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

I. SENAI. Departamento Regional de Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Av. Engenheiro Roberto Mange, nº 239

Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO

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

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

ARTIGOS CONVIDADOS

- 09 *Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática*
Valdirene N. Monteiro & Roberto do Nascimento Silva

ARTIGOS GERAIS

- 24 *Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade da Indolo [2,1b] Quinazolina e Seus Derivados Análogos Contra o Câncer De Ovário*
Lilian T. F. M. Camargo, Hamilton B. Napolitano & Ademir J. Camargo

- 31 *Proposta de Tratamento para Remoção de Cor da Água Residuária de Indústria Farmacêutica de Cápsulas Coloridas de Gelatina*
Orlene S. Costa, Neemias C. Fernandes, Sérgio B. Oliveira, Alessandro R. Sousa & Eduardo Q. Siqueira

- 44 *Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Lírio do Brejo (*Hedychium Coronarium*) e de Amido de Fruto-Do-Lobo (*Solanum Lycocarpum* St. Hill)*
Rejane D.P. Mota, Diego P.R. Ascheri & José L. R. Ascheri

- 51 *Utilização de Polímero Reciclável como Peça de Transmissão de Carga.*
Paulo M. F. Viana, Lara C. B. de Oliveira & Mário S. J. dos Santos

- 59 *Dinâmica Molecular de Car-Parrinello*
Antônio S. N. Aguiar, Ademir J. Camargo & Solemar S. Oliveira

- 73 *Aplicação da Metodologia “Medidor R&R” em Processos de Extrusão*
Emerson Wruck, Lidiane J. Michelini, Pedro H. S. de Paula, Carlos A. S. Júnior, Danilo M. dos Santos & Ítalo L. Fernandes

83 *Performance de Geomembranas: Agentes de Degradação*
Paulo Márcio Fernandes Viana

88 *Avaliação Físico-Química da Qualidade da Água, Relação
com uso do Solo na Bacia no Ribeirão Santo Antônio*
Sandro M. Pimenta, Claudia V. de Lima & Tiago G. Ribeiro

105 *Administração pela Inovação*
Aparecida G. dos Santos Lousa

RESUMOS ESTENDIDOS

112 *Quantificação Espectrofotométrica de Flavonóides em
Rabanete (Raphanus Sativus)*
Rejane D. P. Mota, Talita L. C. de Castro, Tatiana de Oliveira
Zuppa & Eliane V. Rosa

116 *Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade Contra o
Câncer*
Tayane H. Siqueira & Lilian T. F. M. Camargo

122 *Validação da Metodologia Analítica de Granulometria para a
Penicilina G Benzatina*
Rodrigo C. de Oliveira & Marcell Gamboa

OPINIÃO

127 *A Biotecnologia no Brasil*
Wilker Ribeiro Filho

133 *Inovação, que bicho é este?*
Melchiades da Cunha Neto

Apresentação

Criar constância de propósito para a melhoria do produto e do serviço, com o objetivo de tornar-se competitivo, manter-se em atividade e gerar emprego.

Deming.

Consta que a missão do SENAI é a de “promover a educação profissional e tecnológica, a inovação e a transferência de tecnologias industriais, contribuindo para elevar a competitividade da indústria brasileira”. É dentro dessa perspectiva que se situa o 5º volume da Revista Processos Químicos da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange – Anápolis-GO.

A inovação tecnológica é estratégica para a competitividade da indústria brasileira. A oferta de produtos e serviços de qualidade e de maior valor agregado contribui a inserção do Brasil no comércio mundial e, conseqüentemente, para o crescimento econômico do país.

No Estado de Goiás o momento atual é propício a inovação, haja visto o que as empresas falam e procuram saber mais sobre esse assunto. O edital SENAI/SESI de Inovação 2009, selecionou oito projetos de Goiás, tendo dois trabalhos escolhidos para a exposição na Olimpíada do Conhecimento 2010, realizada em março e 2010 no Rio de Janeiro.

É nessa constância de propósito que surge mais esse número com temas inéditos e inovadores como farol a iluminar os caminhos para as transformações nas organizações, sabendo que a mudança qualitativa na interação humana requer uma pessoa mais flexível, capaz de se reajustar continuamente a ambientes em mudanças, a nova circunstâncias e expectativas variáveis.

Manoel Pereira da Costa

Diretor de Educação e Tecnologia SESI/SENAI Goiás

Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática

Valdirene N. Monteiro & Roberto do Nascimento Silva

As enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações biológicas que aceleram a velocidade de uma reação e que são aplicadas industrialmente. Os processos catalisados por enzimas são geralmente mais rápidos, eficientes e ambientalmente sustentáveis. As enzimas podem ser obtidas de fontes vegetais, animais e microbiana. Estão presentes em vários processos industriais como nas indústrias têxtil, farmacêutica, de alimentos e de papel e celulose. O mercado mundial de enzimas industriais representa 60% do mercado de enzimas. O surgimento de novos campos de aplicação de enzimas e o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem enzimas industriais é esperado para os próximos anos.

Palavras-chave: *Biotecnologia enzimática, processos químicos, enzimas industriais.*

Enzymes are proteins specialized in catalysis of biological reactions that accelerate the velocity of reaction and that are applied industrially. The processes catalyzed by enzymes are often faster, efficient and environmentally sustainable. The enzymes can be obtained from vegetal, animal and microbial sources. The enzymes participate in various industrial processes such as in food, textile, cellulose and paper and pharmaceutical industries. The global market of industrial enzymes represents 60% of the enzymes market. The appearing of new fields of enzyme applications and the development of new technologies that use enzymes are expected for the upcoming years.

Keywords: *Enzymatic biotechnology, industrial processes, industrial enzymes.*

INTRODUÇÃO

Os processos industriais que envolvem reações químicas estão presentes na maioria das manufaturas de produtos ou bens consumidos pelo homem. Muitas dessas reações são catalisadas por catalisadores químicos que podem ser substituídos por enzimas. As enzimas são moléculas capazes de acelerar os processos químicos com grandes vantagens frente aos catalisadores químicos, principalmente por serem ecologicamente mais viáveis. A cada dia presenciamos mais processos industriais que utilizam enzimas como catalisadores, dentre as quais se destacam enzimas na área de alimentos, saúde humana e animal e bens como papel e indústria têxtil.

Diante desse fato, a pesquisa de novas enzimas ou o melhoramento do desempenho de catálise de enzimas já conhecidas se faz necessário. A busca de microrganismos que possam produzir essas enzimas é constante e várias técnicas de biologia molecular estão disponíveis hoje para utilização nesse processo. Talvez a maior dificuldade da indústria seja encontrar enzimas que possam suportar algumas condições industriais como variação de temperatura e pH. Outro grande desafio é o desenvolvimento de pesquisas na própria indústria. O grande abismo que existe entre as empresas e os centros de pesquisas universitários dificulta ainda mais a produção de enzimas industriais. No Brasil, essa situação tende a diminuir uma vez que o Governo Federal instituiu a produção e desenvolvimento de enzimas como área estratégica de desenvolvimento.

Nesse contexto, existe um aumento mundial no consumo de enzimas industriais. O Brasil, hoje, é um país essencialmente importador de enzimas, além de apresentar um uso ainda reduzido de enzimas em processos industriais quando comparado com outros países. Assim, a inserção e consolidação do Brasil como produtor de tecnologia enzimática faz-se necessário.

Na presente revisão abordaremos uma análise técnica científica do uso de enzimas em processos industriais, ressaltando as áreas de maior uso e demanda como as indústrias têxtil, farmacêutica, de alimentos e de papel e celulose. Abordaremos também a produção e as novas técnicas utilizadas na descoberta de novas enzimas. Por fim faremos uma análise do mercado das principais enzimas utilizadas em indústria e os setores da aplicação em relação à importação e exportação de enzimas.

ENZIMAS COMO CATALISADORES BIOLÓGICOS

Enzimas são catalisadores biológicos, em sua maioria de origem protéica que catalisam a maioria das reações em organismos vivos. Talvez as enzimas sejam as moléculas biológicas usadas há mais tempo pelo homem, mesmo que de forma inconsciente, na produção de pães e vinho, na antiguidade. A ciência que estuda as enzimas é denominada de enzimologia. O termo enzima foi introduzido pela primeira vez por volta de 1878 por Willian Kühne (do grego *en* = dentro *zyme* = levedura) para designar as substâncias contidas nos extratos de levedura usados em fermentação. Em 1897, Eduard Buchner descobriu que os extratos de levedo podiam fermentar o açúcar até álcool e provou que as enzimas envolvidas na fermentação continuavam funcionando mesmo quando removidas das células vivas, o que lhe renderia o prêmio Nobel de Química em 1907. Porém, um dos grandes momentos da enzimologia aconteceu em 1926, quando James Summer isolou e cristalizou a urease e demonstrou sua origem protéica. Em 1930, Northrop e Stanley realizaram estudos mais detalhados de cristalografia de três enzimas digestivas, a pepsina, a tripsina e a quimotripsina, o que os levou ao recebimento de um Prêmio Nobel da Química mais tarde, em 1946. A partir dessa data, com o desenvolvimento de novas técnicas de cristalografia e, sobretudo a tecnologia do DNA recombinante, várias enzimas foram isoladas, purificadas e cristalizadas. Hoje temos o conhecimento de estrutura e função de mais de duas mil enzimas de origem animal, vegetal e microbiana.

Devido aos grandes avanços no isolamento e identificação de novas enzimas, em 1956 a União Internacional de Bioquímica criou uma Comissão Internacional de Enzimas para estabelecer critérios para a nomenclatura e a classificação das enzimas, a fim de se evitar a nomenclatura aleatória de uma mesma enzima estudada por diferentes pesquisadores. As enzimas foram divididas em seis classes de acordo com o tipo de reações que catalisam:

- i. Oxirredutases: catalisam reações de oxidação-redução ou transferência de elétrons
- ii. Transferases: transferem grupos funcionais como amina, fosfato, acil, carboxil, entre moléculas
- iii. Hidrolases: catalisam reações de hidrólise de ligação covalente

- iv. Liases: adição de grupos a duplas ligações ou remoção de grupos deixando dupla ligação
- v. Isomerases: reações de interconversão entre isômeros óticos ou geométricos
- vi. Ligases: condensação de duas moléculas, sempre às custas de energia, geralmente do ATP

Cada enzima descrita recebe um número de classificação, conhecido por “E.C.” (Enzyme Commission), que é composto por 4 dígitos:

- i. Classe
- ii. Sub-classe dentro da classe
- iii. Grupos químicos específicos que participam da reação.
- v. A enzima propriamente dita

Frente aos catalisadores químicos, as enzimas possuem algumas vantagens que justificam seu amplo uso:

- i. São produtos naturais biológicos e biodegradáveis
- ii. Têm alta especificidade nas reações
- iii. Não são consumidas durante o processo
- iv. Aumentam a velocidade das reações por diminuírem a energia de ativação
- v. São estereoseletivas
- vi. Atuam em pH e temperaturas brandas

Os reagentes que participam das reações catalisadas pelas enzimas são denominados de substratos. Efetivamente, quando se compara a conversão de um substrato em produto catalisado por enzima e outro por um catalisador químico, observa-se uma rápida conversão com o uso das enzimas. Além disso, as enzimas não alteram o equilíbrio químico das reações e aceleram uma reação reversível em ambos os sentidos¹ (Figura 1).

Talvez uma das características mais importantes das enzimas seja sua alta especificidade. Em 1894, Emil Fischer postulou que essa especificidade se deve ao fato de que tanto as enzimas quanto os substratos são complementares geometricamente, um modelo que ficou conhecido com modelo “chave-fechadura” (Figura 2).

Apesar das vantagens no uso de enzimas em processos industriais, algumas desvantagens são observadas, dentre elas a sensibilidade das enzimas a variações de pH e temperatura. O efeito do pH na atividade das enzimas se dá devido ao fato de essas serem formadas por grupos

químicos, na sua maior parte aminoácidos, que podem sofrer ionizações e adquirir cargas momentâneas, o que promove uma mudança conformacional da estrutura da enzima, afetando o modelo “chave-fechadura”. Já a temperatura influencia a atividade enzimática, no sentido de aumentar a energia cinética das moléculas e conseqüentemente aumentando a probabilidade de encontro entre a enzima e o substrato. Porém, a altas temperaturas a maioria das enzimas sofre mudanças conformacionais devido ao rompimento de ligações e interações fracas, um processo denominado de desnaturação que, para o caso da temperatura, é um processo irreversível. Cada enzima possui um valor ótimo de pH e temperatura, no qual a atividade da enzima é máxima (Figura 3).

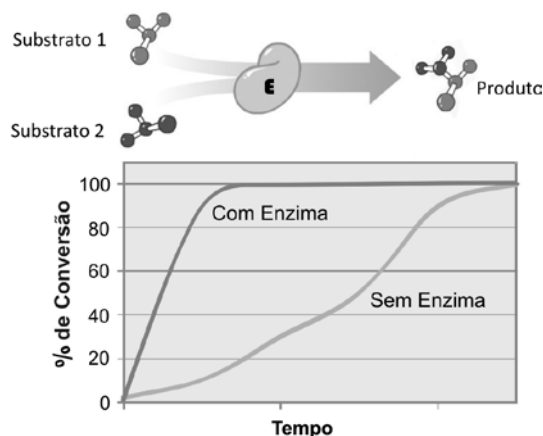


Figura 1: Esquema e curva de conversão de substrato em produto catalisado na presença e na ausência de enzima. E= enzima.

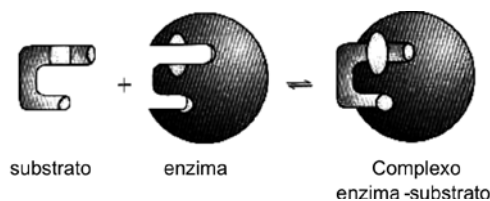


Figura 2: Modelo de complementaridade estrutural (chave-fechadura de Emil Fisher).

Considerando uma reação catalisada por uma enzima, em seu sentido mais simples, existe um único substrato formando um único produto. Todavia, nem sempre esse sistema é tão simples assim. Existem processos onde uma reação química envolve varias enzimas e formação de vários produtos com participação de coenzimas e cofatores, que

são moléculas às vezes requeridas para o funcionamento da enzima. Em todo caso uma reação enzimática pode ser descrita como se segue abaixo:



Onde:

E = enzima

S = substrato

ES = complexo enzima-substrato

P = produto

K1, K2, Kp = constantes de equilíbrios

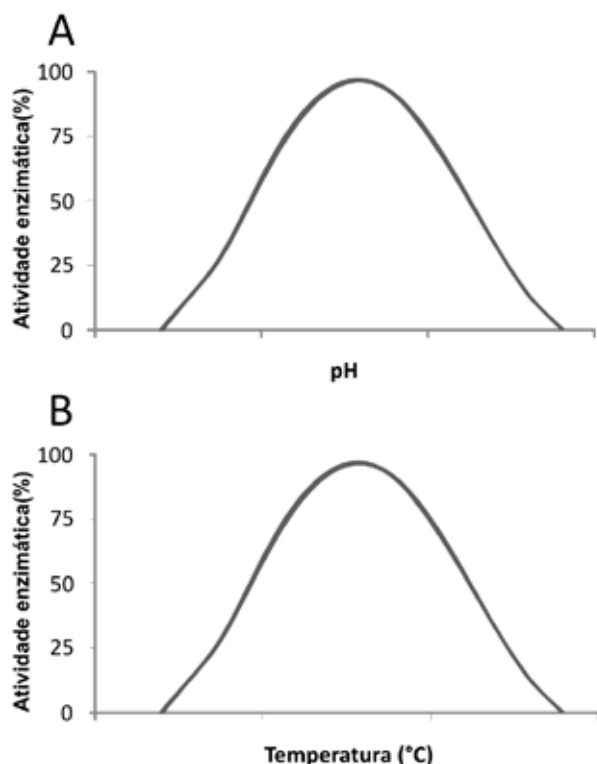


Figura 3: Gráficos esquemáticos do efeito do pH (A) e da temperatura (B) na atividade enzimática.

Esse mecanismo de reação foi estudado primeiramente em 1902 por Victor Henri, que propôs uma teoria quantitativa de cinética enzimática e posteriormente, em 1909, por Leonor Michaelis e Maud Leonora Menten,

sendo esta cinética conhecida como cinética de Henri-Michaelis-Menten². A equação desenvolvida por esses cientistas é de grande valia no campo da enzimologia industrial, pois permite cálculos de velocidade e medidas de afinidade de ligação entre enzimas obtidas por diferentes fontes e um determinado substrato. A atividade de uma enzima pode ser descrita em termos de V_{max} , ou seja, a quantidade máxima de produto formado num determinado tempo, e também da constante de Michaelis-Menten, K_M , que representa a concentração de substrato na qual se detecta uma velocidade de reação igual a metade de V_{max} (Figura 4).

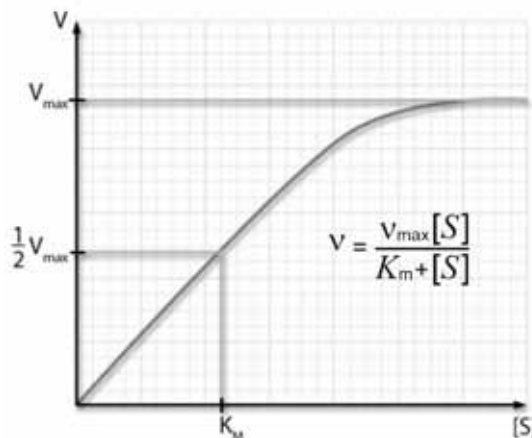


Figura 4: Curva de saturação numa reação enzimática, mostrando a relação entre a concentração de substrato ([S]) e a velocidade (V), bem como a equação de Henri-Michaelis-Menten.

Outro fator importante na catálise enzimática e que é explorado comercialmente é a inibição enzimática. As enzimas podem ser inibidas por substâncias que se ligam à enzima livre ou ao complexo enzima-substrato ou competem pelo sítio catalítico da enzima. O resultado final é uma diminuição ou abolição da atividade enzimática.

Um inibidor competitivo se liga à enzima livre e impede a ligação da mesma ao seu substrato. Neste caso, o substrato e o inibidor possuem semelhanças estruturais. Na inibição competitiva, a velocidade máxima da reação não é alterada, e ocorre um aumento no valor de K_m (Figura 5A). Existe ainda a inibição acompetitiva, onde o inibidor não liga à enzima no estado livre, mas sim ao complexo enzima-substrato e neste caso o complexo fica inativo (Figura 5B). Existem ainda casos onde os

dois tipos de inibição podem ocorrer ao mesmo tempo, chamado de inibição mista, representada na figura 5C.

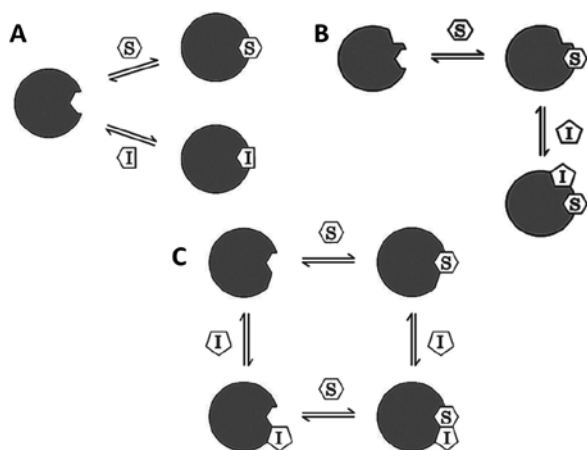


Figura 5: Esquema da inibição enzimática competitiva (A), acompetitiva (B) e mista (C). S= substrato; I= inibidor.

PRODUÇÃO DE ENZIMAS DE INTERESSE BIOTECNOLÓGICO

Há milhares de anos, as enzimas vêm sendo utilizadas em processos tradicionais. Esses biocatalisadores podem ser extraídos de tecidos animais, vegetais e de microrganismos. Embora as enzimas obtidas de fontes vegetais e animais sejam muito utilizadas, as de origem microbiana são mais utilizadas por várias razões como, por exemplo: produção independente de fatores sazonais, possibilidade da utilização de substratos baratos como os resíduos agrícolas e o fato de o rendimento na produção poder ser elevado a partir da otimização das condições nos processos fermentativos por mutações ou a partir da tecnologia do DNA recombinante³.

A tecnologia do DNA recombinante é um conjunto de técnicas com ampla aplicação. São técnicas que podem produzir mudanças genéticas em microrganismos melhorando aspectos bioquímicos e fisiológicos e que possam ser exploradas comercialmente. Mas recentemente são conhecidas as plataformas ômicas, a Genômica, Transcriptômica, Proteômica e Metabolômica, que são ferramentas que permitem a descoberta de novas enzimas^{4,5}.

Recentemente, a metagenômica vem sendo utilizada para a busca de microrganismos produtores de enzimas

de interesse industrial. A metagenômica é o estudo simultâneo do DNA de uma comunidade inteira de microrganismos. Essa técnica se baseia na extração de DNA de todos os microrganismos existente em uma comunidade em determinado ambiente. Esse extrato contém milhões de fragmentos randômicos de DNA que podem ser clonados e mantidos em bactérias utilizadas no laboratório para desenvolver “bibliotecas” que incluem os genomas de todos os microrganismos encontrados naquele habitat natural⁶.

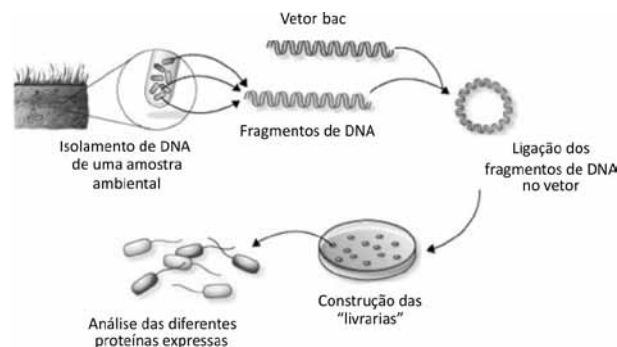


Figura 6: Representação esquemática da técnica de metagenômica.

As possibilidades do uso industrial de enzimas podem ser ampliadas quando se trata de microrganismos extremofílicos do domínio Archea. Esses microrganismos habitam lugares atípicos com temperaturas superiores a 100° C, concentração salina elevada, valores de pH muito baixos ou muito elevados abaixo de 2,0 e acima de 10,0 respectivamente ou mesmo sob condições de estresse nutricional. Dessa forma, extremozimas produzidas por esses microrganismos recebem atenção especial, pois essas proteínas apresentam potencial industrial considerável oferecendo melhores rendimentos sob condições operacionais extremas. Além do exemplo mais marcante que é a enzima taq polimerase, de *Thermus aquaticus*, amplamente utilizada em procedimentos de PCR (Reação de Polimerização em Cadeia), temos também o emprego dessas enzimas em detergentes e na indústria de alimentos. Além disso, são largamente clonadas e caracterizadas^{3,7}.

A obtenção de microrganismos que produzam enzimas com aplicação industrial pode ser feita de várias maneiras, tais como isolamento a partir de recursos naturais, compra em coleções de culturas, obtenção de

mutantes naturais, obtenção de mutantes induzidos por métodos convencionais e obtenção de microrganismos recombinantes por técnicas de engenharia genética⁹.

Após a obtenção do microrganismo, este é cultivado em fermentadores para a produção de quantidades industriais do biocatalisador. Nesse caso, é fundamental a otimização do meio de cultivo. Esses fatores a serem otimizados são: pH e temperatura, condições de aeração e agitação adequada.

O processo fermentativo industrial consiste de várias etapas, que são divididas em: operações de upstream (pré-tratamento da matéria-prima), que são as etapas pré-fermentação, ou seja, as que antecedem a operação do reator e cuja finalidade é colocar o sistema nas condições previamente escolhidas, para que as transformações, no reator, se desenvolvam em condições ótimas; e operações de downstream (obtenção do produto), que são as etapas que ocorrem após a fermentação e que englobam a separação e purificação dos produtos e subprodutos obtidos, bem como o tratamento dos resíduos formados¹⁰.

O processo fermentativo começa com a escolha do agente biológico adequado (microrganismo ou enzima); segue com a transformação da matéria-prima, em condições que podem exigir esterilização, aeração e controle do processo (pH, temperatura etc.); e finaliza com a separação e purificação do produto final¹¹.

Dois métodos de fermentação podem ser usados para produção de enzimas, a fermentação submersa e a fermentação em substrato sólido^{7,12}.

A fermentação em estado sólido (FES) ou em meio sólido (FMS) ou ainda em substrato sólido (FSS) pode ser definida como aquela que ocorre em substratos sólidos na ausência ou quase ausência de água. Porém, os substratos devem conter umidade suficiente para que possa ocorrer o crescimento e sustentabilidade ao metabolismo do microrganismo¹³. Esse tipo de fermentação provavelmente é o mais antigo utilizado pelo homem. Em países orientais, esse método de fermentação data de 1000 a.C. Nessa época, já eram produzidos, entre outros, bebidas alcoólicas e molho à base de soja. Foi no final do século XIX que as atenções foram novamente voltadas para os processos fermentativos em meio sólido, com a produção da enzima Takadiastase oriunda do fungo *Aspergillus oryzae* em farelo de trigo como substrato, produzida por

Takamine¹⁴.

Os substratos utilizados são produtos agrícolas como arroz, trigo, painço, cevada, milho e soja, além dos substratos não-convencionais como cana-de-açúcar, sabugo de milho, farelo de trigo e palha de arroz⁷.

Amilases, proteases, xilanases, celulasas e pectinases, entre outras, são produzidas por fermentação em meio sólido. Os microrganismos que mais se adaptam a esse tipo de fermentação são os fungos filamentosos por apresentarem hifas e boa tolerância à baixa atividade de água e elevada pressão osmótica¹⁵.

A fermentação em estado sólido apresenta vantagens como: a utilização de substratos com baixo valor agregado, adição de nutrientes suplementares ao substrato, volume do meio reduzido, menor investimento em biorreatores, os esporos dos fungos podem ser usados diretamente na inoculação, não necessitando de etapas prévias de pré-cultivo, o crescimento dos fungos ocorre em condições semelhantes ao seu habitat natural, a baixa atividade de água reduz problemas de contaminação, aeração facilitada devido ao maior espaço entre as partículas e pela difusão do oxigênio na água para umidificar o meio, altos rendimentos na formação de metabólitos e facilidade nas etapas de purificação^{16,17,18,19}.

Por outro lado, esse tipo de fermentação apresenta restrições quanto a sua aplicação como: restrição a microrganismos que são capazes de crescer em sistemas com baixa umidade e dificuldade no controle dos parâmetros da fermentação, sobretudo em controlar a elevada temperatura gerada pela atividade metabólica dos microrganismos. São fatores devidos, na maioria dos casos, à dificuldade de homogeneização do meio reacional e também pelos problemas difusionais. Esses são problemas típicos de processos que envolvem os meios sólidos^{20,18,21}.

O processo de fermentação submersa (FS) consiste na introdução do microrganismo em meio líquido na forma de um inóculo. Nesse processo, o meio fica contido em fermentadores providos e controlados de agitação e aeração medidores de pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido, entre outros. Os nutrientes encontram-se dissolvidos no meio líquido tornando-se facilmente acessíveis para utilização pelos microrganismos²².

Os processos de fermentação submersa foram

utilizados amplamente no mundo todo com a produção de antibióticos, devido à importância da penicilina durante a Segunda Guerra mundial.

A fermentação pelo método de cultura submersa é executada em fermentadores fechados, equipados com agitadores, dispositivos de aeração para introdução de ar estéril e camisas e serpentinas para o controle de temperatura. E se o processo de fermentação submersa exigir assepsia, esta se consegue mediante a esterilização do meio (dentro ou fora do fermentador), a desinfecção ou esterilização do equipamento por injeção de vapor ou mediante o calor gerado por serpentinas, sendo essa medida extensiva a todos os ductos de entrada e saída e às válvulas correspondentes e a esterilização do ar mediante filtros adequados¹¹.

Comparados com os processos em superfície, os processos submersos oferecem várias vantagens como: facilidade na manipulação, maiores volume de meio, a massa de microrganismo fica totalmente submersa no meio de maneira uniforme, a absorção de nutrientes e excreção de metabólitos são executados com mais eficiência, o que acarreta menor tempo de fermentação e, conseqüentemente, maior produtividade⁷.

A segunda parte dos bioprocessos é a seção de recuperação do produto (Downstream processing). Essa fase compreende a separação e purificação do produto e deve-se atentar para os aspectos citológicos e fisiológicos do microrganismo em questão onde a fisiologia microbiana indica tanto a geração como a localização do produto. Se o produto é excretado, as etapas de

recuperação seguem um roteiro diferente daquele produto que não é excretado, ou seja, intracelular⁷. Para o produto que não é excretado há a necessidade de romper a estrutura celular sendo importante a escolha de técnicas adequadas para a liberação do produto.

A opção pela operação de separação será influenciada pelo tamanho do próprio bioprocessos e pelo valor do produto. O grau de pureza dependerá da opção do produto, extrato bruto ou enzima purificada. O produto final poderá apresentar nas formas; cristalizado, liofilizado ou líquido concentrado. A seqüência de operações pelas quais o meio contendo a substância a ser separada deve passar para obtenção de um produto de alta pureza constitui-se, basicamente, de quatro etapas: remoção do material insolúvel, isolamento primário, purificação e isolamento do produto final. A remoção do material insolúvel se dá por filtração, centrifugação, decantação ou sedimentação. O isolamento primário se dá pela extração por solventes, precipitação e ultracentrifugação^{7,12}.

O processo de purificação destina-se a remoção de impurezas bem como a concentração do produto. Pode-se optar pelos vários tipos de cromatografia, a adsorção ou a precipitação fracionada. A última etapa, o isolamento do produto final, compreende a formulação final ou comercialização direta. As operações incluem centrifugação e subsequente secagem de um produto cristalizado, liofilizado ou seco por spray drying^{3,7,9}. A Figura 7 resume todas as etapas utilizadas na produção e purificação de enzimas de interesse industrial.

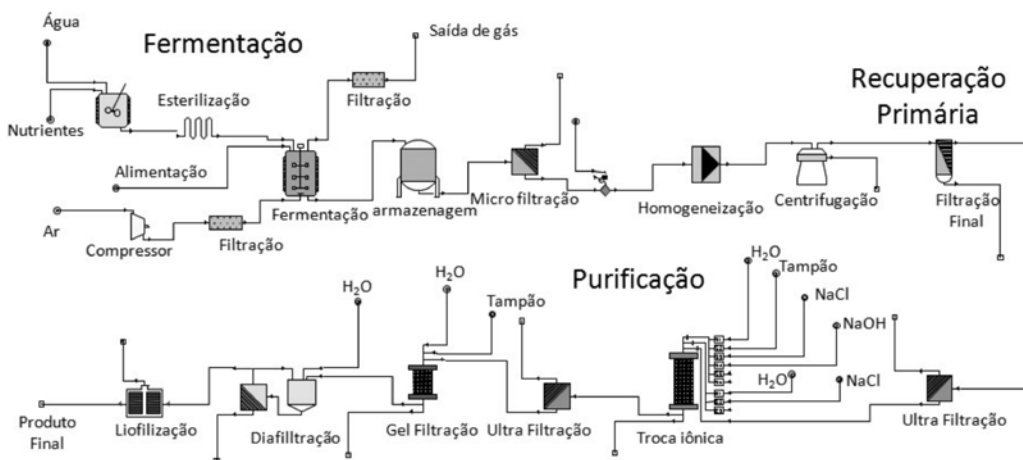


Figura 3: Gráficos esquemáticos do efeito do pH (A) e da temperatura (B) na atividade enzimática.

ENZIMAS NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

As enzimas vêm sendo utilizadas há muitos séculos na indústria alimentícia. Um exemplo é o dos pastores da antiguidade que observaram que, ao guardar leite no estômago de um animal degolado, se produzia um alimento sólido, conhecido hoje como queijo. Plínio (23-79 d.C.) narrava ter visto um soldado romano que mexia o leite com uma rama de figueira. A enzima era a ficina, responsável pela solidificação. Os microrganismos, através de suas enzimas, também apresentam uma grande importância econômica e social para a produção de bebidas e alimentos. A fermentação alcoólica, por exemplo, é conhecida desde 3500 a.C. e a produção de vinho já se encontrava em seu apogeu entre os egípcios e assírios. Os babilônios, em 2800 a.C., preparavam cerveja de pão ou cevada malteada²³.

A produção de enzimas industriais para uso no processamento de alimentos data de 1874, quando Christian Hansen extraiu a renina de estômagos secos de bezerros para fabricação de queijo. Atualmente, a quimosina é produzida por microrganismos que sofrem modificações pela tecnologia do DNA recombinante na qual o gene proquimosina bovina foi inserido na *Escherichia coli* K-12 e a enzima aprovada para uso em alimentos pelo Food and Drug Administration (FDA). Muitas enzimas usadas em alimentos são derivadas de microrganismos recombinantes como α -amilases e proteases obtidas de microrganismos recombinantes como *B. subtilis*, *B. licheniformis* e *B. subtilis*²⁴.

Embora as enzimas sejam utilizadas na indústria de alimentos por terem as propriedades de inocuidade, eficiência e adequação às matérias-primas utilizadas, apenas poucas variedades de enzimas, na maioria hidrolases, são usados em grande escala. Assim, amilases (α -amilases e glicoamilases), proteases (quimosina, papaína, bromelina e pepsina) e pectinases possuem uso consagrado dentre as hidrolases e a glicose-isomerase como representante de enzimas de larga utilização dentro das isomerases^{7,25,26,27,28}.

Na panificação, as enzimas são utilizadas para promover a decomposição do amido, função realizada pela α -amilase, levando à formação de maltose, o que aumenta a maciez e a textura da massa e do miolo, mantendo o pão fresco por mais tempo. A xilanase dá

estabilidade à massa, enquanto que a protease altera a elasticidade e a textura do glúten e melhora a cor e o sabor do pão. No processamento de amidos, enzimas como glicose isomerase, alfa-amilase, beta-amilase, pululanase e isoamilase convertem o amido em dextrose ou xaropes ricos em açúcares simples. As α -amilases bacterianas são mais utilizadas para o preparo de massas doces para bolos, biscoitos e crackers por serem mais estáveis a temperaturas. Essas são utilizadas para a hidrólise do amido em maior grau diminuindo a viscosidade²⁹.

As proteases estão presentes na indústria de laticínios com a utilização da quimosina, que promove a coagulação do leite (para a produção de queijos), e a lactase, que decompõe a lactose em açúcares mais simples, impedindo assim, a tendência que a lactose possui para adsorção de odores, além de ser higroscópica, causando o endurecimento de laticínios em pó. As lipases são utilizadas na produção de alguns queijos como o roquefort. No amaciamento da carne são usadas proteases como papaína, bromelina e ficina^{30,31}.

Na indústria de sucos de frutas, a pectinase facilita a extração, clarificação e filtração do suco e promove a desgeleificação da polpa durante a maceração e extração do suco, proporcionando a diminuição da viscosidade. Age desestabilizando as substâncias floculantes, provoca coagulação e precipitação com conseqüente clarificação¹⁷, a celulase liquefaz o tecido vegetal e permite extrair pigmentos do fruto e a glicoamilase decompõe o amido, evitando turvação e gelatinização durante o processamento. No caso das bebidas destiladas, a α -amilase e a glicoamilase decompõem o amido. No caso dos vinhos, a pectinase facilita a prensagem, a filtração e a clarificação e reduz o tempo de processamento. Nos dois tipos de bebidas, as proteases quebram proteínas. As cervejarias usam diferentes enzimas para liquefazer e fermentar a matéria-prima através da α -amilase, aumentar o teor de certos açúcares (glicoamilase), aumentar a velocidade de filtração (glucanase), remover compostos indesejáveis (pentosanases) e a papaína e a bromelina evitam a turbidez do produto final³².

A Tabela 1 mostra um resumo das principais enzimas utilizadas na indústria de alimentos, bem como sua origem e sua aplicação.

Tabela 1: Resumo das principais enzimas utilizadas no processamento industrial de alimentos.

Enzimas	Origem	Aplicação
Amilase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>Bacillus subtilis</i> ,	Melhorador de massas e produção de xaropes
Celulase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Trichoderma reesei</i>	Preparação de concentrados líquidos de café, clarificação sucos
Glicose oxidase	<i>Aspergillus niger</i>	Eliminação da glicose dos sólidos do ovo
Invertase	<i>Sacharomyces cerevisiae</i>	Mel artificial
Lactase	<i>Sacharomyces fragilis</i>	Hidrólise da lactose
Lipase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus spp</i> , <i>Mucor spp</i>	Sabor ao queijo
Pectinase	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus spp</i> , <i>Penicillium</i>	Clarificação de vinho e de sucos de frutas
Protease	<i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Bacillus subtilis</i>	Clarificação de cerveja e amaciamento de carne

ENZIMAS NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

O papel é um produto composto constituído basicamente por fibras de celulose. Para a obtenção do papel há a necessidade de reduzir a madeira a fragmentos bem pequenos e transformá-los em polpa. Para isso, a indústria em muitos países, incluindo o Brasil, utiliza compostos químicos como hidróxido de sódio e sulfato de sódio para a retirada da hemicelulose, da lignina e de certas resinas³². Esse tipo de tratamento causa vários problemas ambientais que podem ser minimizados com a utilização de enzimas que vêm em substituição a esses produtos químicos. Na indústria de papel e polpa a utilização de enzimas foi considerada por muitos anos uma técnica inviável até o surgimento de novas enzimas que favorecem tecnicamente o processo além de minimizarem a carga poluente dos efluentes desta indústria⁷.

Foi na década de 1950 que as enzimas foram primeiramente utilizadas na manufatura de celulose e papel com a utilização de amilases no processo de produção de amido modificado. Para melhorar a impressão e a resistência do papel é empregado o amido. Essa prática é muito limitada até hoje. As enzimas que

mais se destacam na indústria de papel e celulose são as xilanases, as quais possuem grande aplicação desde a década de 1980²⁶.

As xilanases são as enzimas mais utilizadas no branqueamento da polpa. Essas enzimas atuam liberando fragmentos de lignina por hidrolisar a xilana residual, reduzindo consideravelmente a utilização de cloretos no branqueamento da polpa²⁵.

A madeira tende a apresentar um excesso de resina natural formando manchas no papel. Para reduzir esse problema utiliza-se lipases nas fábricas de polpa mecânica para reduzir os problemas de resina. A adição dessas enzimas tornou-se obrigatória em muitas fábricas durante a estação de aumento de formação de breu. A redução dos custos do gerenciamento de resíduos é também de particular interesse para muitas fábricas, e as enzimas têm um importante papel a desempenhar aqui²⁶.

Durante a fabricação de papel, pectinases podem ser usadas na fabricação de papel para despolimerizar substâncias pécicas e diminuir a demanda catiônica das soluções pécicas e do filtrado resultantes do branqueamento com peróxido, solucionar problemas de retenção no branqueamento mecânico da celulose e no tratamento dos efluentes dos moinhos de papel²⁷.

Como ocorre com os produtos têxteis, a cobertura do papel é feita para proteger o papel contra danos mecânicos durante o processamento, além de melhorar a qualidade final do papel. Essa cobertura é feita com amido, aumentando assim a resistência do papel e melhorando a qualidade de impressão³³.

Atualmente vários trabalhos vêm sendo publicados apresentando a aplicação de enzimas oxidativas como lacases e peroxidases. Essas enzimas teriam atuação no branqueamento da polpa e, também são atribuídas a essas enzimas, a degradação de extrativos.

Várias técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de força atômica (MFA), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de infravermelho próximo (FTNIR), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN-1H/RMN-13C), são empregadas para determinação das alterações sofridas na composição e morfologia de madeiras, ligninas e polpas de celulose

durante o processo de branqueamento, com ou sem a utilização de enzimas³⁴.

Essas técnicas permitiram analisar as propriedades físicas de polpas Kraft de eucalipto submetidas a um branqueamento, mostrando que houve mudanças no perfil da superfície das fibras e que o efeito mais comum atribuído a xilana é o “lixiviamento” parcial com remoção das fibrilas presentes junto às fibras. Entretanto, os trabalhos realizados enfatizam que não diferenças evidentes entre as superfícies como clivagem ou distorção, mas apenas uma certa “erosão”, o que mostra que houve uma ação conjunta na remoção das camadas subsequentes da superfície das fibras resultando em um polimento^{35,36}. Acredita-se ainda que o tratamento com xilanases seja responsável pela abertura de poros na parede celular de polpas Kraft e as modificações morfológicas vistas no microscópio possam ser atribuídas à ação enzimática³⁴.

ENZIMAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Os processos enzimáticos podem ser utilizados para alterar as propriedades das fibras têxteis e têm como principal vantagem, sobre a utilização de reagentes químicos, o fato de não implicarem qualquer efeito nocivo ao meio ambiente. Fato que levou, nos últimos anos, com a crescente conscientização e preocupação com o meio ambiente, ao desenvolvimento de muitas pesquisas com o objetivo de aplicar enzimas nas diferentes etapas do beneficiamento têxtil. A utilização de enzimas no processo têxtil visando à remoção das impurezas não celulósicas denomina-se biopreparação, biopurga, ou purga enzimática e apresenta inúmeras vantagens, contribuindo para o melhoramento ecológico do processo, pois substitui produtos químicos normalmente utilizados em alguns processos têxteis, reduzindo consideravelmente o impacto ambiental assim como os danos às fibras.

A primeira aplicação enzimática na Indústria Têxtil foi por volta de 1857, quando se utilizou o extrato de malte para retirar a goma de amido de um tecido a ser estampado³⁵.

No acabamento têxtil, as enzimas são utilizadas para vários fins. Na indústria têxtil as lipases são usadas para remoção dos lubrificantes, e, recentemente, para melhorias do poliéster³⁶. As lacases também podem ser utilizadas no alveijamento de algodão e também para limpeza de

efluentes. Em 1996, a empresa Novozymes lançou no mercado o produto DeniLite™ em uma preparação contendo lacase para aplicação em índigo³⁷. As proteases são utilizadas para impedir o encolhimento, diminuição de feltagem, biopolimento (bio-polishing), melhoria de qualidade de tingimento e melhoria do brilho^{38,39}. Enzimas proteolíticas também possuem aplicação no processamento da seda por facilitar o manuseio e aumentar a qualidade da fibra⁷. As amilases são utilizadas nos processos de desengomagem. Convencionalmente, as α -amilases utilizadas na indústria têxtil são obtidas de culturas de bactérias como *Bacillus amyloliquefaciense* e *Bacillus subtilis* que trabalham em temperaturas entre 50 a 80° C, sendo sensíveis a variações de pH. Porém as termoestáveis de *B. licheniformis* apresentam temperaturas de trabalho entre 90 a 105° C⁴⁰. A utilização de xilanases no pré-tratamento da polpa antes do branqueamento mostrou-se efetiva na redução do cloro necessário nessa fase.

Pectinases são utilizadas na indústria têxtil com diversas atuações tais como degradar a camada de pectina que recobre as fibras de celulose, liberando-as para posterior processamento, tratar o resíduo líquido e a degomagem das fibras naturais, maceração das fibras vegetais, como linho, cânhamo e juta, na biopreparação de algodão e, no polimento enzimático de tecidos mistos de juta e algodão, a degomagem de fibras de rami com pectina liase produz fibras com qualidade superior àquelas produzidas por complexos enzimáticos comerciais ou utilizando processo químico com soda alcalina. Em algodão cru, a remoção da pectina, cera e agentes de goma com a utilização de pectinases em conjunto com amilases, lipases e hemicelulases em condições adequadas substitui o uso da soda cáustica e gera produtos de alta qualidade para posterior tingimento e processo de tecelagem com menor consumo de energia²⁷. As celulases são as enzimas mais utilizadas na indústria têxtil, sendo aplicadas na lavagem do jeans e de outros tecidos para obtenção de aspecto envelhecido e são utilizadas em novos tecidos sintéticos como o Lyocell, também chamado Tencel. O Lyocell é uma fibra de celulose regenerada com alta tenacidade resistência e maciez, obtido com a remoção de minúsculos filamentos projetados na superfície dos fios, o denominado *pilling*.

A Figura 8 mostra um resumo das etapas de processamento do algodão na indústria têxtil.

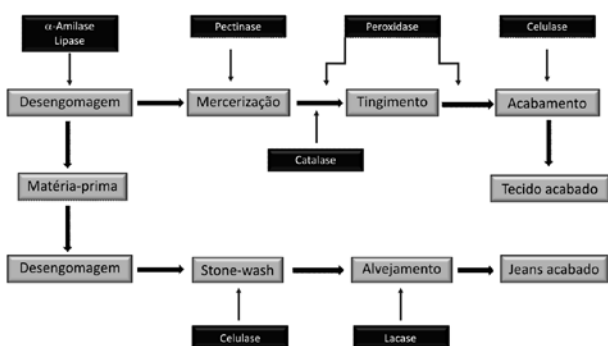


Figura 8: Principais enzimas utilizadas nas etapas de beneficiamento industrial do algodão.

ENZIMAS NA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Após os antibióticos, enzimas são os produtos microbianos mais explorados na indústria biotecnológica. Podemos afirmar que hoje a indústria farmacêutica representa um dos maiores produtores e usuários de enzimas. Elas podem ser aplicadas tanto na produção de medicamentos e desenvolvimento de novos produtos, quanto em diagnóstico clínico e terapia. Somado a isso, na área de cosmética, também chamado de “Enzimocosmética”, as enzimas estão inseridas cada vez mais em produtos de higiene pessoal, esfoliação de pele e anti-sinais. O mercado de enzimas é considerado hoje o mais promissor para as indústrias farmacêuticas, e uma única enzima com aplicação terapêutica pode, por exemplo, custar US\$ 5 mil/grama⁸.

Hoje, a diversidade de aplicação de enzimas na indústria farmacêutica vai desde auxiliar em digestão, debridamento e cicatrização de feridas até terapia anti-câncer. Entretanto, a terapia enzimática apresenta algumas limitações que devem ser resolvidas através de pesquisas científicas, dentre elas, baixa potência e seletividade, regulação inadequada da atividade, instabilidade, imunogenicidade e altos custos de manufatura, principalmente na recuperação e purificação final do produto. De acordo com a finalidade, as formulações que contêm enzimas podem ser administradas por via tópica, oral ou parenteral, sendo que estas devem apresentar alto grau de pureza, o que pode aumentar o custo de

produção.

As principais enzimas utilizadas em terapia estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais enzimas utilizadas em terapia. Adaptado de Said e Pietro (2004).

Enzima	EC	Fonte	Aplicação
Plasmina	E.C. 3.4.21.7	Plasma humano ou bovino	Agente fibrinolítico, cicatrizante de feridas
Uroquinase	E.C. 3.4.21.73	Urina humana	Agente fibrinolítico, cicatrizante de feridas
Estreptoquinase	E.C. 3.4.21.31	Streptococcus β-hemolíticos grupo C Lancefield; Cultura de bactérias recombinantes	Agente fibrinolítico
L-asparaginase	E.C. 3.5.1.1	Escherichia coli	Agente anticancerígeno
Papaína	E.C. 3.4.22.2	Látex de Carica papaya	Auxiliar na digestão de proteínas em pacientes com dispepsia crônica e gastrite. Pode ser utilizada também como nematocida.
Quimiotripsina	E.C. 3.4.21.1	Pâncreas de bovino	Auxiliar de digestão/protease
Tripsina	E.C.3.4.21.4	Pâncreas de bovino	Auxiliar de digestão; debridamento de úlceras/protease
Bromelina	E.C. 3.4.22.32	Caulo de ananas comosus	Empregada em processos inflamatórios de origem traumática, cirúrgico infecciosa, vascular e reumática. A Bromelina também pode ser usada como auxiliar na digestão e para o tratamento de queimaduras de grau elevado.
α-amilase	E.C. 3.2.1.1	Pâncreas de suíno	Usada no tratamento da deficiência de secreção do suco pancreático e nas inflamações crônicas do pâncreas, entre outros benefícios.
Lipase	E.C. 3.1.1.3	Rhizopus arrhizus	Indicada nos casos de deficiência em enzimas pancreáticas e indigestão.
Pepsina	E.C. 3.4.23.1	Estômago de suíno	Auxiliar de digestão/protease
Celulase	E.C. 3.2.1.4	Trichoderma viride	Auxiliar digestão/carboidrase
Lisozima	E.C. 3.2.1.17	Clara do ovo	Antibiótico
Colagenase	E.C. 3.4.24.3	Clostridium histolyticum	Debridamento de queimaduras e úlceras dérmicas
Hialuronidase	E.C. 3.2.1.35	Testículo bovino	Agente de dispersão, antiinflamatório
Ribonucelase	E.C. 3.1.27.5	Pâncreas bovino	Cicatrizante de feridas

As enzimas aplicadas em cosmética estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3: Enzimas aplicadas diretamente na cosmética.

Enzima	EC	Fonte	Aplicação
Proteases	E.C. 3.4..	Várias fontes	Peeling, estrias, depiladores progressivos, controle de oleosidade e seborréia
Superóxido-dismutase	E.C. 1.15.1.1	Eritrócito bovino	Antienvelhecimento cutâneo
Catalase	E.C. 1.11.1.6	Penicillium amagasakiense	Anti-sinais, combate radicais livres
Glicocamilase	E.C. 3.2.1.3	Aspergillus oryzae	Renovação ou prevenção da placa dentaria
Glicose oxidase		Aspergillus niger	Enxaguantes bucais
Lipase	E.C. 3.1.1.3	Aspergillus niger	Limpeza profunda da pele, tratamento de acne e caspa
Lactase	E.C. 3.2.1.23	Aspergillus oryzae	Tinturas de cabelos
Uricases	E.C. 1.7.3.3	Arthrobacter protophormiae	Tintura de cabelos
Hialuronidase	E.C. 3.2.1.35	Testículo bovino	Auxiliar no tratamento de celulite
Fosfatase alcalina	E.C. 3.1.3.1	Intestino de bezerro	Estimulo a proliferação dos fibroblastos
Tirosinase	E.C. 1.10.3.1	Lentulina boryana	Bronzeamento
Celulase	E.C. 3.2.1.4	Trichoderma viride	Auxiliar digestão/carboidrase
Lisozima	E.C. 3.2.1.17	Clara do ovo	Antibiótico
Colagenase	E.C. 3.4.24.3	Clostridium histolyticum	Debridamento de queimaduras e úlceras dérmicas
Hialuronidase	E.C. 3.2.1.35	Testículo bovino	Agente de dispersão, antiinflamatório
Ribonucelase	E.C. 3.1.27.5	Pâncreas bovino	Cicatrizante de feridas

O MERCADO DE ENZIMAS INDUSTRIAIS NO BRASIL

Segundo estudos realizados por analistas de mercado da Freedonia Group Incorporated, “Word Enzyme to 2009”, a indústria mundial de enzimas obteve um faturamento total de US\$ 3,7 bilhões em 2004, com uma previsão de crescimento da demanda mundial de 6,5% ao ano até 2009. Existe uma projeção segundo a qual só nos EUA a demanda de enzimas deve chegar US\$ 2,5 bilhões até 2012. O mercado de enzimas está dividido em enzimas industriais (enzimas técnicas, enzimas para indústria de alimentos e enzimas para ração animal) e enzimas especiais (enzimas terapêuticas, enzimas para diagnóstico, enzimas para química quiral e enzimas para pesquisa). Hoje, as enzimas de uso industrial representam 60% do mercado mundial. Dentre elas se destacam o grande uso de amilases, com uma projeção de 25,4%, celulasas (17,1%) e lipases (7,2%), só para este ano de 2009. A demanda dessas enzimas está distribuída em

várias áreas e representada na Figura 9.

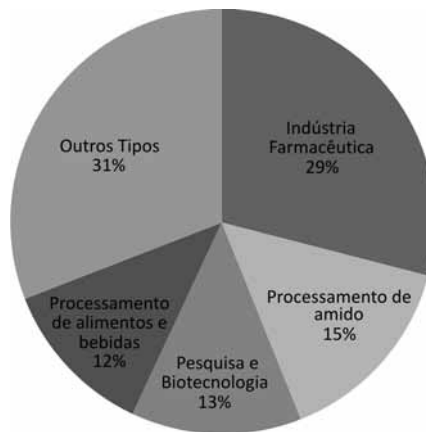


Figura 9: Distribuição da demanda de enzimas industriais em diferentes áreas.

A América Latina representa 3,4% da demanda mundial de enzimas, sendo o Brasil o país mais expressivo desta região, respondendo por 60% do consumo de enzimas na região. Em termos mundiais, dados de 2005 mostram que o Brasil representa 3,7% do mercado internacional com uma movimentação em torno de US\$ 147 milhões. Mesmo assim, ainda somos um país que importa uma quantidade expressiva de enzimas, 86%, frente a 14% de exportação, revelando um atraso tecnológico e estratégia em termos de produção de biocatalisadores. Este quadro pode se modificar com um avanço no mercado de biocombustíveis, seja ele de origem amilácea ou celulósico, além de outras áreas promissoras como a de rações para alimentação animal. Outros mercados devem crescer, porém em menor proporção, como é o caso do de polpa e papel. Aliado a esses fatores, o Brasil instituiu em 2007 uma política de Desenvolvimento da Biotecnologia PDB, que inclui a produção e o uso industrial de enzimas no Brasil (Decreto nº 6.041, de 8 de Fevereiro de 2007).

Dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior do Brasil mostram que só no ano de 2008 o Brasil importou cerca de 7,2 mil toneladas de enzimas industriais, perfazendo um total de US\$ 72,5 milhões, frente a um volume aproximado de 4,5 mil toneladas (US\$ 30,5 milhões) de enzimas industriais exportadas. As porcentagens das principais enzimas de aplicação industriais importadas e exportadas estão

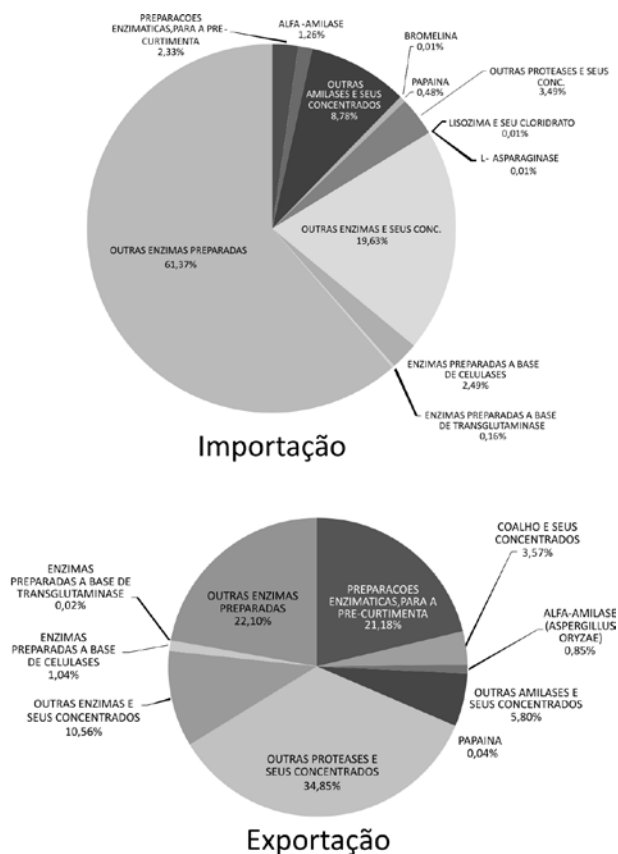


Figura 10: Distribuição das enzimas industriais importadas e exportadas no ano de 2008 pelo Brasil.

apresentadas na Figura 10.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O mercado de enzimas tem crescido muito nos últimos anos. Isso se deve a um aumento na produção industrial de enzimas e desenvolvimento de novas tecnologias e novos campos de aplicação de enzimas. Os fatores que dificultam a produção de enzimas no Brasil vêm sendo vencidos com novas leis e parcerias principalmente entre o setor privado e as universidades. A transferência de tecnologia para as empresas é de fundamental importância para a geração de conhecimento de novos processos. Novos campos estão sendo criados, como a produção de biocombustíveis através da degradação de biomassa vegetal, bem como a produção de enzimas como aditivos a ração animal. Na área de produção de papel, espera-se o desenvolvimento de novos processos que diminua a

poluição química gerada atualmente e, na área alimentícia, um aumento no desenvolvimento de novos alimentos funcionais é esperado. Talvez a área que mais cresça seja a enzimologia industrial farmacêutica. Aqui se espera a produção de novos fármacos mais específicos e mais individualizados principalmente na terapia de reposição enzimática e vacinas e grandes avanços na área de terapia cosmética antienvhecimento.

A busca no desenvolvimento e descoberta de novas enzimas mais tolerantes aos processos industriais deve ser aumentada nos próximos anos. O uso de engenharia enzimática aliada à tecnologia do DNA recombinante e expressão heteróloga de enzimas vão ter um novo salto na próxima década e será um dos pontos básicos no desenvolvimento de novos produtos industriais produzidos por via enzimática. Outra área bastante promissora para a tecnologia enzimática se refere ao controle ambiental. A preocupação do mundo em poluir menos e despoluir mais acarretará na substituição gradual dos processos químicos por processos enzimáticos, a chamada tecnologia branca.

Entretanto, as enzimas não podem ser consideradas como a única ferramenta para um ganho nos processos industriais. É necessário o conhecimento da fisiologia, bioquímica e a genética dos microrganismos. Portanto, a contribuição de novas áreas da biologia, como a genômica, proteômica e metabolômica serão de fundamental importância para a aplicação de microrganismos em escala industrial e o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes.

REFERÊNCIAS

1. Gama, M., Aires-Barros, M. R., Cabral, J.; *Engenharia Enzimática*, Lidel: Portugal, 2003.
2. Michaelis L., Menten M.; *Biochem. Z.* **1913**, 49; 333.
3. Said, S.; Pietro, R.; *Enzimas de Interesse industrial e biotecnológico*, Ed Eventos: Rio de Janeiro, 2002.
4. Brandão, R. L; Castro, I.M.C.; *A Biologia Molecular e a Produção de Enzimas de Interesse Comercial*. In: Suraia Said; Rosemeire C.L.R. Pietro. (Org.). *Enzimas como agentes biotecnológicos*. 1 ed. Ribeiro Preto: Legis Summa Ltda, 2004.

5. Paiva, C. L. A.; Sá-Pereira, P. In: Elba P.S.Bon; Maria Antonietta Ferrara; Maria Luísa Corvo. *Enzimas em biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Interciências Ltda, 2008.
6. Lorenz, P.; Eck, J. *Nat. Rev. Microbiol.* **2005**, *3*, 510.
7. Bon, E. P.S.; Pereira Jr, N.; *Tecnologia Enzimática*, Rio de Janeiro, 1999.
8. Said, S.; Pietro, R.; *Enzimas de interesse industrial e biotecnológico*, Editora Eventos: Rio de Janeiro, 2003.
9. Vaz, R.S.; Prado, M. R. M.; Carvalho, F.; *Biotec. Ciênc. & Desenv.* **2007**, *37*, 36.
10. Aquarone, E.; Borzani, W.; Schmidell, W.; Lima, U.A.; *Biotechnology Industrial*, Edgard Blücher: São Paulo, 2001.
11. Malajovich, M.A.; *Biotechnology*, Axcel Books: Rio de Janeiro, 2004.
12. Bon, E. P.S.; Pereira, Jr.N.; Gottschalk, L. M. F.; Sá-Pereira, P.; Roseiro, J. C.; Ferrara, M.A. Bioprocessos para produção de enzimas In: Elba P.S.Bon; Maria Antonietta Ferrara; Maria Luísa Corvo. *Enzimas em biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Interciências Ltda, 2008.
13. Pandey, A.; *Biochem. Eng. J.* **2003**, *13*, 81.
14. Vargas, G. D. L. P.; *Dissertação de Mestrado* Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Brasil, **2004**.
15. Krishna, C. *Crit.; Rev. Biotechnol.* **2005**, *25*, 1.
16. Palma, M.B.; Pinto, A.L.; Gombert, A. K.; Seitz, K. H.; Kivatinitz, S.C.; Castilho, L.R.; Freire, D. M. G. *Appl. Biochem. and Biotechnol.* **2000**, *1137*, 84.
17. Lima, A. R. S.; *Dissertação de Mestrado* Universidade Federal do Amazonas, Brasil, **2006**.
18. Pandey, A., Soccol, C. R.; *Solid state fermentation in biotechnology: fundamentals and applications*, Asiatec Publishers: Londres, 2001.
19. Gervais, P., Molin, P.; *Biochem. Eng.J.* **2003**, *13*, 85.
20. Sato, K., Sudo, S. *Manual of industrial Microbiology and Biotechnology- Small- scale solid-state fermentations*, 2 ed., Washington, 1999.
21. Von Meien, O. F., Mitchell, D. A.; *Biotechnol. and Bioeng.* **2002**, *79*, 416.
22. Roveda, M.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de Passo Fundo. Brasil, **2007**.
23. Sondergaard, H. A.; Grunert, K. G.; Scholderer, J.; *Trends Food Sci. & Technol.* **2005**, *16*(10), 466.
24. Olempska-Beer, Z. S.; Merker, R. I.; Ditto, M. D.; Dinovi, M. J.; *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* **2006**, *45*, 144.
25. Polizeli, M. L. T. M.; Rizzatti, A. C. S.; Monti, R.; Terenzi, Jorge, H. F.; J. A.; Amorim, D. S.; *Appl. Microbiol Biotechnol.* **2005**, *67*, 577.
26. Novozymes. Lento, porém constante progresso na área de celulose e papel. Ano XXI, Nº 3, 2006.
27. Uenojo, M. & Pastore, G. M.; *Quim. Nova*, **2007**, *30* (2), 388.
28. Vaz R. S.; Prado, M. R. M.; Carvalho, F.; *Biotec. Ciênc. & Desenv.* **2007**, *37*, 36.
29. Van Der Maarel, M.J.E.C.; Van Der Veen, B.; Uitdehaag, J.C.M.; Leemhuis, H.; Dijkhuizen, L.; J. *Biotechnol.* **2002**, *94*, 137.
30. Farahat, S.M.; Rabie, A. M.; Farag, A. A.; *Food Chem.*, **1990**, *36* (3), 169.
31. Whitaker, J.R.; Law, B.A.; *Sheffied Food Technology*, **2001**. 8.
32. Mussatto, S. I.; Fernandes, M.; Milagres, A. M. F.; *Ciência Hoje.* **2007**, *41*.
33. Spier, M. R.; *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal do Paraná, Brasil, **2005**.
34. Duran, N.; Marques, S.; Salles, B. C.; Medeiros, R. G.; Filho, E. X. F. Enzimas na Indústria de Polpa e Papel. In: Elba P.S.Bon; Maria Antonietta Ferrara; Maria Luísa Corvo. *Enzimas em biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado*. Rio de Janeiro: Interciências Ltda, 2008.

35. Cunha, R. T.; Pereira Jr, N.; Andrade, C. M.M.C.;
Revista Química Têxtil, **2007**, n.E.
36. Hasan, F.; Shah, A. A.; Hameed, A. *Enzyme and
Microb. Technol.* **2006**, *39*, 235.
37. Couto, S. R.; Toca, J. L. H. *Biotechnology and
Molecular Biology Review*, **2006**, *1* (4), 117.
38. Guimarães, C. J. S. M. S.; *Tese de Doutorado*.
Universidade do Minho, Portugal, **2005**
39. Jacinto, M. A. C.; Silva, A. G. S.; Costa, R. G.O.;
Rev. Bras. Zoot. **2004**, *33* (4)
40. Genencor. Int. *Folheto Técnico*, **2001**.

Valdirene Neves Monteiro¹ & Roberto do Nascimento Silva*²

¹Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da
Universidade Estadual de Goiás-UnUCET/UEG, BR 153, Km 98,
Campus Henrique Santillo, Anápolis, GO, CEP 75000-000.

²Universidade Federal de Goiás, Instituto de Ciências Biológicas,
Laboratório de Enzimologia, Campus II – Samambaia, Goiânia,
GO, CEP 74001-970

*E-mail: rsilva@icb.ufg.br

Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade da Indolo [2,1b] Quinazolina e seus Derivados Análogos Contra o Câncer de Ovário

Lilian T. F. M. Camargo, Hamilton B. Napolitano & Ademir J. Camargo

The biological activities of the Indolo[2,1b]quinazoline and 33 analogue compounds were synthesized and tested against the human ovary cancer cells. The assays showed that 22 of these compounds exhibited cytotoxic activity. With the aim to correlate the physical chemical parameters of those compounds with the anticancer activity, the quantum molecular calculations were carried out in the compounds using the DFT theory. The Principal Component Analysis showed 4 electronic descriptors able to separate the compounds into two classes: active and inactive. The first component was responsible for the separation and describes 52% of the total variance of the original data.

Palavras-chave: *Ovary cancer; structure activity relationship; indolo quinazoline.*

The pharmaceutical industry is facing major challenges on the scientific and technological front of their Research & Development (R&D) programs. The modern research paradigm has been and continues to grow at a rapid pace, integrating knowledge of multi- and interdisciplinary teams. Recent advances in medicinal chemistry have created an important foundation in the search for new drug candidates. Modern drug design strategies employ computational methods such as molecular modeling as essential tools in the optimization of pharmacodynamic and pharmacokinetic properties of bioactive molecules. The aim of this chapter is to provide some fundamental concepts and applications of molecular modeling as a useful tool in the design of new drug candidates.

Keywords: *molecular modeling; drug design; computational methods.*

Introdução

Câncer é o nome dado a um conjunto de mais de cem doenças que tem em comum o crescimento desordenado (maligno) de células que invadem os tecidos e órgãos, podendo espalhar-se (metástase) para várias regiões do corpo.¹ Conforme a Organização Mundial de Saúde (2007),¹ o câncer tem sido responsável por cerca de 7,6 milhões (13%) de todas as mortes ocorridas ao redor mundo. Sendo que 70% dos óbitos por câncer ocorreram em países de economia baixa ou média, devido às limitações no diagnóstico e tratamento da doença. No Brasil, estima-se que 190 mil pessoas morrem anualmente com algum tipo de câncer. A estimativa para 2020, em nível mundial, é de 10 milhões de morte por câncer ao ano e aproximadamente de 30 milhões de portadores da doença.

No mundo, milhares de mulheres são acometidas anualmente pelo câncer de ovário, representando um dos tipos de neoplasia com maior número de mortalidade entre pessoas do sexo feminino.^{2,3} Sendo o câncer ginecológico difícil de ser diagnosticado e o mais letal. Aproximadamente 75% dos tumores malignos de ovário são diagnosticados em estágios avançados embora seja menos freqüente que o câncer de colo do útero.⁴ As causas do câncer de ovário estão relacionadas com fatores ambientais, genéticos e hormonais. Cerca de 10% destes tipos de câncer são devidos a fatores genéticos e os outros 90% são esporádicos.⁴

Os tratamentos empregados no combate ao câncer não são eficazes e provocam muitos efeitos colaterais. Nas últimas décadas, o número de pesquisas visando à descoberta de novos fármacos que sejam eficientes no tratamento desta doença tem crescido em todo mundo. Nesse sentido, um grupo de pesquisadores indianos isolaram do extrato da folha de *Wrightia tinctoria* (uma planta medicinal indiana) a substância indolo[2,1b] quinazolina (Tryptanthrine).⁵ Esta molécula apresenta estrutura química muito similar à estrutura da *batracyclin* que é um potente composto contra o câncer melanoma, o que despertou nos pesquisadores interesse em sintetizá-la e realizar estudos biológicos.

Usando a indolo[2,1b]quinazoline como composto líder, uma série de derivados análogos foram sintetizados, os quais foram testados *in vitro* e *in vivo* contra o câncer de ovário, sendo que 24 destes compostos análogos mostraram-

se ativos contra este tipo de câncer e 10 compostos foram considerados inativos nos testes biológicos.⁵ O Presente trabalho investigou a relação entre as propriedades geométricas e eletrônicas das 34 moléculas e a sua atividade contra o câncer de ovário usando métodos de química quântica molecular para o cálculo dos descritores e métodos de estatística multivariada para discriminação dos compostos em ativos e inativos.

Inicialmente fez-se a análise conformacional dos compostos usando método semi-empírico PM36 implementado no software *Hyperchem Release 7.5.7*. A realização desta análise é importante, pois permite determinar a estrutura molecular que será utilizada no cálculo das propriedades eletrônicas e geométricas. Nem sempre a conformação de menor energia é a mais adequada para o estudo da atividade biológica, pois ao planejar um fármaco, procura-se a conformação que melhor ajuste ao receptor. Sendo assim, a escolha da conformação utilizada no cálculo dos descritores foi feita da seguinte forma: (1) selecionou-se a conformação mais estável da molécula mais ativa; (2) para os demais compostos foi selecionada a conformação cuja estrutura geométrica mais se assemelha à estrutura da conformação mais estável da molécula mais ativa. As geometrias das moléculas selecionadas foram otimizadas usando a *Density Functional Theory* (DFT) com o funcional de troca e correlação B3LYP^{8,9} e o conjunto de funções de base 6-31G* implementados no pacote de programa Gaussian03.¹⁰ Após a otimização foram calculadas as propriedades moleculares (descritores) para os 34 compostos sob estudo. A Figura 1 mostra a estrutura química da indolo [2,1b] quinazolina com a respectiva numeração atômica adotada e seus derivados análogos.

Os descritores moleculares calculados neste trabalho com o objetivo de correlacioná-los com a atividade contra o câncer de ovário foram: $\log P$; volume (V); polarizabilidade (α); ordens de ligação (B_{n-m} ; ordem de liga) derivadas da análise populacional *Natural Bond Order* (NBO); ângulos de ligação (A_{n-m-p}); ângulos diedrais ($D_{n-m-p-o}$); momento de dipolo (μ); energias dos orbitais de fronteira: *Highest Occupied Molecular Orbital* (E_{HOMO}) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (E_{LUMO}); dureza (η); eletronegatividade de Mulliken (χ); Gap ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) e cargas atômicas parciais (c_n) derivada do potencial eletrostático usando o método ChelpG.¹¹

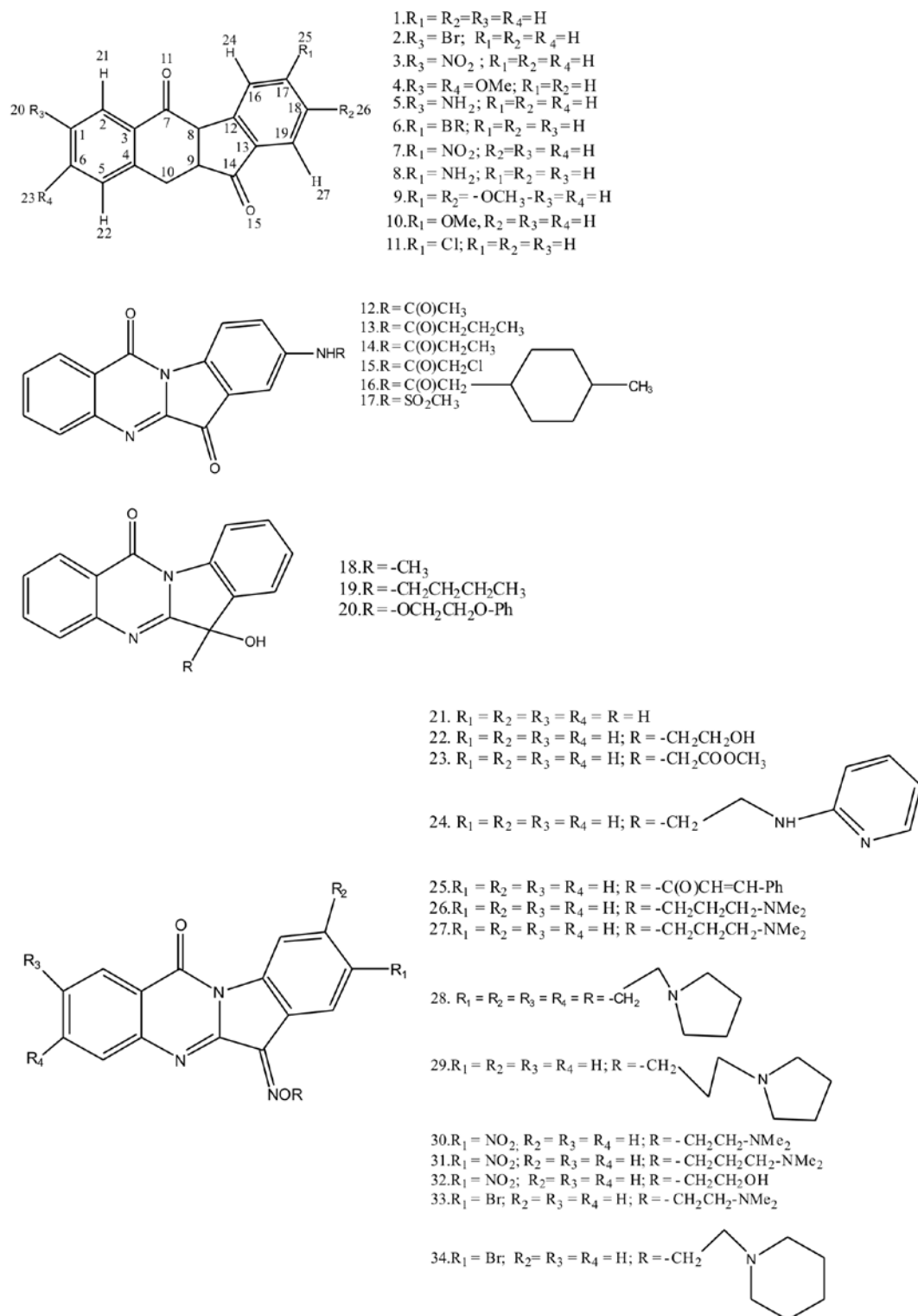


Figura 1: Estruturas moleculares e numeração atômica adotada nos cálculos da Indolo[2,1b]quinazoline e seus derivados análogos.

As cargas derivadas do potencial eletrostático são ajustadas para reproduzir o potencial eletrostático ao redor da molécula. Muitos pesquisadores acreditam que a interação inicial entre o substrato e sítio ativo se dá, inicialmente, através de uma interação eletrostática. Nesse sentido, as cargas derivadas do potencial eletrostático constituem um importante descritor no estudo da relação estrutura atividade de moléculas bioativas.

As estruturas químicas e os valores de GI_{50} usados neste trabalho foram obtidos de Sharma et al. (2002).⁵ O parâmetro GI_{50} indica o potencial farmacológico (concentração do composto necessária para inibir 50% das células cancerígenas) do composto. A Figura 1 ilustra os compostos, que podem ser divididos em dois grupos: ativos (6-8, 12-16 e 21-34), com GI_{50} até $100 \mu\text{mol/L}$, e inativos (1-5, 9-11 e 18-20), com GI_{50} acima de $100 \mu\text{mol/L}$.

A correlação entre os descritores calculados e a atividade dos derivados análogos contra o câncer de ovário foi feita usando métodos da estatística multivariada: peso de Fisher¹² e Análise de Componentes Principais (PCA)¹³. O peso de Fisher é uma técnica que permite discriminar as variáveis mais significativas das variáveis menos significativas na classificação dos compostos. O peso de Fisher é calculado usando Equação 1

$$W_{AB}(i) = \frac{[\bar{x}_i(A) - \bar{x}_i(B)]^2}{S_i^2(A) + S_i^2(B)} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde A e B são as classes consideradas na investigação, i representa as variáveis ou descritores, $\bar{x}_i(A)$ é a média do descritor i na classe A, $\bar{x}_i(B)$ é a média do descritor i na classe B. $S_i^2(A)$ é a variância do descritor i na classe A e $S_i^2(B)$ é a variância do descritor i na classe B. Observa-se que quanto maior a diferença entre as médias das classes A e B e quanto menor as variâncias dentro das classes, maior é o valor do peso de Fisher. Como variâncias menores são melhores para discriminação das classes, quanto maior o peso de Fisher maior a capacidade da variável na separação.¹²

A Análise de Componentes Principais (PCA) consiste em calcular novas variáveis como combinação linear das variáveis antigas de tal modo que as novas variáveis ou componentes sejam ortogonais entre si. Trata-se de um método não supervisionado da estatística multivariada.¹³ As componentes principais conservam a variância das variáveis originais e como são ortogonais não existe

correlação entre elas. Esta característica das componentes principais é importante, pois, garante que cada componente descreva uma “característica” diferente dos dados originais.¹⁴

Do ponto de vista matemático, a PCA é um método que consiste em decompor uma matriz de dados originais \mathbf{X} de posto r em uma soma de r matrizes de posto 1, em que o posto é o número de vetores linearmente independentes da matriz \mathbf{X} . As matrizes de posto 1 são os produtos dos vetores de scores (S_h) pelos transpostos dos vetores de loadings (I_h), como mostra a Equação 2.^{14,15}

$$\mathbf{X} = S_1 \cdot I_1^T + S_2 \cdot I_2^T \dots + S_h \cdot I_h^T \quad \text{Eq. (2)}$$

A principal vantagem no uso da análise de componentes principais é a possibilidade de diminuir a dimensão dos dados originais. Em geral, umas poucas componentes são suficientes para descrever as características de interesse de um conjunto de dados. Um conjunto formado por m variáveis e k amostra, representa k pontos em um espaço de m dimensões. Se m for maior que três não é possível a visualização gráfica. As primeiras PCs, isto é, 2 ou 3, na maioria das vezes, são capazes de explicar a maior parte da variância dos dados originais. O espaço m dimensional se reduz para aproximadamente 3 dimensões, tornando possível a análise gráfica dos dados.¹²⁻¹⁵

Para ter uma visão preliminar de quais descritores seriam mais relevantes na separação das classes ativas e inativas, o peso de Fisher foi calculado para os 80 descritores obtidos dos cálculos quanto-mecânicos para os 34 compostos sob estudo. Os valores dos pesos de Fisher calculados variaram de 0,00 a 2,05. A partir da análise dos pesos de Fisher, foram considerados para análise de componentes principais somente as variáveis com peso de Fisher maior do que 0,20. As variáveis com peso de Fisher maior do que 0,20 são mostradas na Tabela 1.

Como as variáveis apresentam unidades diferentes é necessário autoescalar os dados para que todas as variáveis possam ter a mesma importância na análise de componentes principais. No autoescalamento cada variável é escalada para ter média zero e variância unitária.¹⁶ Usando os descritores (variáveis) selecionados pelo peso de Fisher (Tabela 1), após inúmeras tentativas, a melhor separação foi obtida usando as variáveis B12_13, B19_27, B9_14, B5_22 (onde B representa ordem de ligação). Os valores destas variáveis são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1: Descritores selecionados com peso de Fischer maior que 0,20

Descritor	Peso de Fischer	Variáveis	Peso de Fischer
C_{14}	0,89	$B_{12,13}$	2,05
c_{15}	1,02	$B_{13,14}$	0,88
c_{19}	0,28	$B_{14,15}$	0,27
c_{27}	0,40	$B_{17,25}$	0,24
c_{34}	0,75	$B_{19,27}$	0,21
$B_{4,10}$	0,68	V	0,48
$B_{5,22}$	0,33	GAP	0,39
$B_{5,6}$	0,20	η	0,39
$B_{8,9}$	0,83	$A_{3,7,11}$	0,23
$B_{8,12}$	0,39	$A_{11,7,10}$	0,30
$B_{9,14}$	1,83	$A_{13,14,15}$	0,77

Tabela 2: Valores das ordens de ligação responsáveis pela discriminação das classes a nível de teoria B3LYP/6-31G*

$B_{5,22}$	$B_{9,14}$	$B_{12,13}$	$B_{19,27}$
1,4803	1,3033	1,4023	0,9123
1,4825	1,3040	1,4038	0,9022
1,4909	1,3034	1,4074	0,8891
1,4278	1,3033	1,4016	1,0282
1,5178	1,3048	1,3993	0,9141
1,4792	1,3053	1,3932	0,9121
1,4763	1,2943	1,3836	0,9110
1,4827	1,3023	1,3871	0,9129
1,4794	1,3232	1,3715	0,9125
1,4811	1,3214	1,3727	0,9126
1,4809	1,3089	1,3917	0,9125
1,4800	1,3068	1,3845	0,9120
1,4800	1,3058	1,3867	0,9120
1,4803	1,3002	1,3932	0,9120
1,4804	1,2995	1,3917	0,9122
1,4814	1,2983	1,3941	0,9127
1,4804	1,3077	1,3843	0,9121
1,4870	1,3328	1,3955	0,9141
1,4860	1,3391	1,3942	0,9138
1,4852	1,3305	1,3961	0,9135
1,4892	1,2966	1,4032	0,9137
1,4876	1,2937	1,4044	0,9132
1,4889	1,2960	1,4031	0,9136
1,4890	1,2962	1,4034	0,9138
1,4870	1,2946	1,4052	0,9133
1,4901	1,2960	1,4032	0,9140
1,4901	1,2957	1,4028	0,9139
1,4902	1,2959	1,4032	0,9140
1,4906	1,2962	1,4030	0,9141
1,4860	1,2824	1,3856	0,9127
1,4861	1,2828	1,3954	0,9128
1,4836	1,2813	1,3874	0,9120
1,4887	1,2946	1,3972	0,9136
1,4887	1,2946	1,3972	0,9136

A Figura 2 mostra que a primeira componente (PC1) é responsável pela discriminação entre compostos ativos (1, 5-8, 12-16 e 21-34) e inativos (2-4, 9-11 e 17-20). Sozinha, esta componente explica 52,56% da variância total dos dados. As duas primeiras componentes explicam juntas 79,01%. Considerando as três primeiras componentes, 94,42% da variância dos dados são explicadas. A Figura 3 mostra os loadings (pesos) das variáveis responsáveis pela separação.

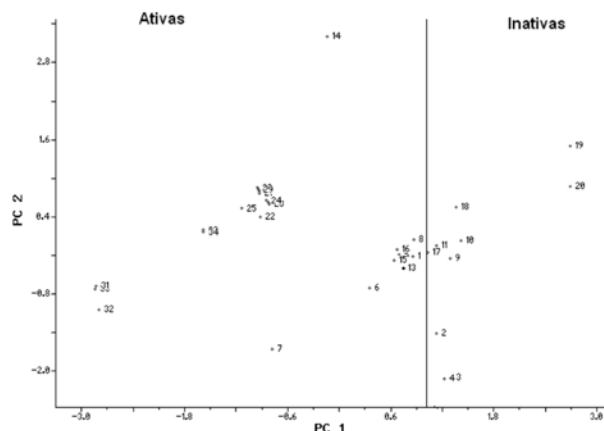


Figura 2: Representação gráfica dos scores obtidos usando o programa Einsight 3.0.

A Equação 3 mostra a influência dos loadings no cálculo dos scores da PC1, a qual foi responsável pela discriminação das classes em ativa e inativa.

$$PC1 = -0,1915b_{5,22} - 0,6114b_{9,14} + 0,6075b_{12,13} + 0,4695b_{19,27} \quad \text{Eq. (3)}$$

A ordem de ligação mostra a densidade eletrônica entre átomos ligados. Quanto maior a ordem de ligação maior a energia de dissociação e menor a distância de ligação. A Equação 3 e a Figura 3 mostram que para um composto pertencer ao grupo dos compostos ativos deve apresentar altos valores numéricos das variáveis ($B_{9,14}$ e $B_{5,22}$) e baixos valores numéricos das variáveis ($B_{12,13}$ e $B_{19,27}$). Analisando os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem de ligação com maior peso na separação das variáveis foi a ordem de ligação entre os átomos 9 e 14 (veja Figura 1) e a variável de menor peso na primeira componente foi a ordem de ligação entre os átomos 5 e 22, sendo esta variável a de maior peso para segunda componente.

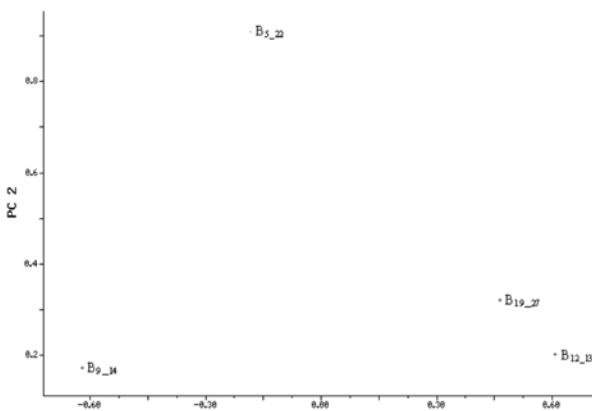


Figura 3: Loadings (pesos) das variáveis na primeira e segunda componente

Não é uma tarefa simples prever a interação entre uma droga e seu receptor biomolecular quando não se conhece a estrutura molecular do sítio receptor alvo. Contudo, com as informações até aqui obtidas observa-se que as variáveis responsáveis pela separação das moléculas, entre ativas e inativas, são todas propriedades eletrônicas. Isto nos permite postular que os efeitos eletrônicos têm importância significativa no entendimento das atividades das indólos contra o câncer de ovário e, possivelmente, a interação entre a droga e o receptor ocorre através da transferência de cargas ou por formação de ligação.

Tabela 3: Loadings (pesos) das variáveis na primeira e segunda componente

Variável	PC1	PC2
B_{5_22}	-0,18	0,91
B_{9_14}	-0,62	0,17
B_{12_13}	0,61	0,20
B_{19_27}	0,46	0,32

Onde B_{n_m} representa a ordem de ligação entre o átomo n e m .

CONCLUSÃO

Usando a Análise de Componentes Principais (PCA), foi possível identificar os descritores calculados teoricamente que estão correlacionados com a atividade contra o câncer de ovário. Os descritores que melhor discriminaram as moléculas em duas classes (ativas e inativas) foram as ordens de ligação entre os átomos (Figura 1): 5-22, 9-14, 12-13 e 19-27. Com base nos resultados, é possível mapear indicativos para a síntese novos compostos que sejam ativos contra o câncer de

ovário, ou seja, é necessário aumentar o valor numérico das variáveis (B_{5_22} e B_{9_14}) e diminuir o valor numérico das variáveis (B_{12_13} e B_{19_27}) que foram significativas na separação das moléculas quanto à sua atividade.

Cabe destacar que no processo de descoberta de um novo fármaco^{18,19} os testes experimentais norteiam os estudos teóricos, que melhoram o entendimento sobre o potencial fármaco, que propõe novas moléculas que sejam potencialmente mais eficientes, que devem ser testadas experimentalmente. Trata-se, portanto, de um processo fundamentalmente iterativo.¹⁹

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Goiás, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (processo 588605/2007), pelo suporte a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. World Health Organization. *New guide on palliative care services for people living with advanced cancer*, 51p, 2007.
2. <http://www.inca.org.br/cancer>, acessada em janeiro de 2008.
3. Paulinelli, R. R.; Freitas Junior, R., Moreira. A.R.; *Rev. Bras. Mast.* **2003**, 3, 168.
4. Temmink O. H.; Prins H. J.; van Gelderop E.; Peters G. J.; *British journal of cancer.* **2007**, 96, 61.
5. Sharma V. M.; Prasanna, P.; Seshu, K. V. A.; Renuka, B.; Rao, C. V. L.; Kumar, G. S.; Narasimhulu, C. P.; Babu, P. A.; Puranik, R. C.; Subramanyam, D.; Venkateswarlu, A.; Rajagopal, S.; Kumar, K. B. S.; Rao, C. S.; Mamidi, N. V. S. R.; Deevi, D. S.; Ajaykumar, R.; Rajagopalan, R.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* **2002**, 12, 2303.
6. Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209; Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 221.
7. Hyperchem, Release 7.0, Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA.
8. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G.; *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.

9. BECKE, A. D.; *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
10. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R., J. A. Montgomery, JR.; Vreven T.; Kudin K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, Toyota, M., K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M., Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C., Jaramillo, J.; Gomperts R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strai, N M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Q. CUI, Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liashenko, G. LIU, A.; Piskorz P., Komaromi, I.; Martin R. L.; Fox, D. J.; Keith, Al-laham, T. M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, Wong, W.; Gonzalez, M. W.; C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.04, gaussian, inc., Pittsburgh pa, 2003.
11. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.
12. Sharaf, M.A.; Illman, D.L.; Kolwalski, B. R. *Chemometrics*, JonhWiley, New York, 1986.
13. Press, S.J. *Applied multivariate statistics*. New York, Holts, Rinehart and Winston, 1972.
14. Massart, D. L.; *Chemometrics tutorial*, Elsevier: Amsterdam, 1990.
15. Magalhães, D.; Bruns, R. E.; Vasconcellos, P. C.; *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 577.
16. Camargo, J. C.; *Dissertação de mestrado*. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.
17. Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*, UNICAMP: Campinas, 1995.
18. Barreiro, E. J.; Fraga, C. A. M.; *Química medicinal: as bases moleculares da ação dos fármacos*. Artmed Editora: Porto Alegre, 2001.
19. Thomas, G.; *Fundamentals of medicinal chemistry*, Wiley:West Sussex, 2003.

Lilian T. F. M. Camargo,
Hamilton B. Napolitano &
Ademir J. Camargo*

¹Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Estadual de Goiás, Campus Henrique Santillo, BR 153, Km 98 - CEP 75001-970 Fone: (62) 3328-1156 Anápolis-GO, Brasil.

*E-mail: ajc@ueg.br

Proposta de Tratamento para Remoção de Cor da Água Residuária de Indústria Farmacêutica de Cápsulas Coloridas de Gelatina

Orlene S. Costa, Neemias C. Fernandes, Sérgio B. Oliveira, Alessandro R. Sousa & Eduardo Q. Siqueira

Efluentes de indústrias farmacêuticas de cápsulas coloridas de gelatina apresentam cor, turbidez e carga orgânica elevadas, devendo ser tratadas conforme legislação ambiental antes de dispostas no ambiente. A remoção de cor desse efluente foi testada em jar test. Os resultados mostraram-se promissores para processo oxidativo avançado aliado à coagulação, floculação e flotação com eficiência de aproximadamente 87,5 %. A avaliação de desempenho da estação de tratamento de efluente permitiu: identificar os azo-corantes como substâncias causadoras da cor elevada que tornam o efluente resistente ao tratamento biológico convencional; e definir nova sequência de reatores para melhoramento do desempenho da ETE avaliada.

Palavras-chave: *água residuária; cápsulas de gelatina; remoção de cor.*

Wastewater from pharmaceutical industries of jelly coatings for colored pills presents elevated color, turbidity, and high organic content. It must be treated before disposal, according to Brazilian public regulations. Bench experiments were conducted to remove color. The most promising results (87.5 % removal) were obtained using advanced oxidation processes followed by coagulation, flocculation and flotation. Evaluation of a full scale treatment plant also allowed the identification of azo pigments as the main cause effluent color and for the resistance to the conventional biological treatment. Also, a more efficient sequence of reactors to improve the evaluated wastewater treatment plant has been proposed.

Keywords: *wastewater treatment; pharmaceutical industry; color removal.*

Introdução

Cápsulas de gelatina são formas de dosagens farmacêuticas que possibilitam a administração oral de substâncias medicinais. Estas substâncias são acondicionadas em invólucros a base de gelatina, com a finalidade de mascarar o odor e o sabor da fórmula farmacêutica e promover a liberação rápida de seu princípio ativo. As cápsulas de gelatina são, em geral, produzidas de duas formas: cápsulas duras e cápsulas moles¹.

Cápsulas duras de gelatina são invólucros cilíndricos sólidos formados por duas partes, tampa e corpo, ambas com uma das extremidades aberta e outra fechada. Tampa e corpo se encaixam uma na outra. Esses invólucros são constituídos, principalmente, por gelatina e água, podendo conter outras substâncias como, por exemplo, glicerina, sorbitol, opalescentes, surfactantes, conservantes, edulcorantes, corantes autorizados e aromatizantes. Cápsulas são, normalmente, utilizadas para dosificar grãos, pós ou microencapsulados. O conteúdo das cápsulas não deve promover a sua deterioração, entretanto o invólucro deve ser atacado pelos sucos gástricos a fim de liberar a dosagem medicamentosa^{1,2}.

Alguns dos resíduos típicos gerados pelas indústrias farmacêuticas de produção de cápsulas duras de gelatina são aqueles provenientes da dissolução de cápsulas defeituosas e aparas; lavagem do piso, paredes e equipamentos da linha de produção. Estes resíduos normalmente são caracterizados pela cor, turbidez e carga orgânica elevadas, que devem ser removidas e/ou reduzidas antes da disposição final em um corpo receptor, de forma a atender legislações específicas.

Até o final do Século XIX, os tratamentos de água disponíveis não visavam à remoção de cor como ponto importante para obtenção de água de qualidade, não havendo sequer conhecimento sobre o que causava a cor ou o que ela representava nas águas de abastecimento, sendo que cor apenas representava elevados índices de turbidez³.

A cor é caracterizada, principalmente, pela presença de colóides na água, sujeitos a reações químicas como oxidação e coagulação. A cor da água, quando originada da decomposição de folhas e vegetais, não apresenta riscos à saúde, uma vez que é conferida pela presença

de ácidos húmicos e taninos em baixas concentrações. Se a cor for resultante das atividades humanas, como despejos industriais podem ser tóxicos e contaminar os corpos d'água muito facilmente, pois uma pequena concentração de corantes é capaz de colorir grandes volumes de água^{4,5}.

Até recentemente não eram associados inconvenientes sanitários à presença de cor na água, como algum tipo de toxidez ou intolerância orgânica. A partir da comprovação, no final da Década de 70, de que os produtos da decomposição da matéria orgânica causadores da cor, quando oxidados por tratamento com cloro, eram precursores de substâncias potencialmente carcinogênicas, atenção crescente passou a ser dispensada à sua remoção³. Desde então têm sido desenvolvidos diferentes métodos para promover remoção de cor; como a fotodegradação, método eletroquímico, ozonização, coagulação química e outros métodos, dentre eles os processos oxidativos avançados (POA).

Este trabalho teve como objetivo propor um tratamento de remoção de cor da água residuária de uma indústria farmacêutica de produção de cápsulas duras e coloridas de gelatina, por meio da execução de um protocolo de avaliação do desempenho da estação de tratamento de efluente industrial.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em uma indústria farmacêutica produtora de cápsulas duras e coloridas de gelatina, instalada no Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA). A pesquisa foi dividida em duas etapas distintas: 1) Execução de um protocolo de avaliação de desempenho da estação de tratamento de efluentes (ETE) industriais, com objetivo de diagnosticar o problema; 2) Ensaios de tratamento das águas residuárias para remoção de cor em nível de bancada.

PRIMEIRA ETAPA: EXECUÇÃO DE PROTOCOLO PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA ETE

O protocolo de avaliação de desempenho da ETE seguiu as metodologias preconizadas por Von Sperling⁶ e Lopes, Santiago⁷ e foi constituído das seguintes etapas: 1) Elaboração do fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina; 2) Elaboração do lay-out

de processo da linha de produção; 3) Levantamento, identificação e elaboração da lista de matérias primas, sanitizantes e outros materiais utilizados no processo fabril; 4) Classificação química das principais substâncias utilizadas na indústria; 5) Identificação da rede coletora de águas residuárias; 6) Reconhecimento, identificação e elaboração do fluxograma das unidades operacionais da ETE; 7) Determinação das vazões de água consumida e de água residuária gerada na fábrica; 8) Verificação dos laudos de análises físico-químicas do efluente; e 9) Caracterização preliminar do efluente.

Elaboração do Fluxograma de Produção e Lay-Out do Processo Fabril

Esta etapa foi desenvolvida por meio de visitas técnicas à fábrica, entrevistas com o gerente e os técnicos responsáveis pela linha de produção, registro de informações e elaboração de croquis do processo fabril.

Levantamento, Identificação e Elaboração da Lista de Matérias Primas, Produtos Sanitizantes e Outras Substâncias Utilizados no Processo Fabril

Uma lista de substâncias (matérias primas, produtos sanitizantes e outras) foi elaborada a partir do levantamento e identificação desses produtos por meio de consultas às fichas técnicas arquivadas na empresa, além de questionamentos verbais com os gerentes da linha de produção e controle da garantia de qualidade e meio ambiente, funcionários da linha de produção e operadores da ETE. Essa investigação preliminar teve início em agosto de 2006 e finalizou-se dois meses depois. Os gerentes da linha de produção e controle da garantia de qualidade e meio ambiente e o diretor administrativo da empresa assumiram o compromisso de informar imediatamente a equipe de pesquisadores sobre qualquer mudança de produto empregado na área de produção da empresa, durante o período dessa investigação.

Classificação Química das Principais Substâncias Empregadas no Processo Fabril

Após o levantamento e identificação das substâncias utilizadas na área de produção, realizou-se a classificação química dessas substâncias, que poderiam fazer parte da composição das águas residuárias que chegavam à ETE.

Identificação do Tipo de Rede Coletora das Águas Residuárias

A rede coletora de efluentes industriais foi identificada por meio das plantas de projeto hidrosanitário e informações dos funcionários da fábrica e operadores da ETE.

Reconhecimento, Identificação e Elaboração do Fluxograma das Unidades Operacionais da ETE

As etapas operacionais de tratamento do efluente industrial foram reconhecidas e identificadas a partir de visitas técnicas à ETE, verificação das plantas de projeto e entrevistas com os gerentes da empresa e operadores da estação. A partir dessas informações, elaborou-se um fluxograma unidades operacionais da ETE.

Determinação da Vazão de Água Consumida e Efluente Gerado na Fábrica

A vazão de água consumida na indústria foi fornecida pelo gerente da linha de produção. A vazão de água residuária que chegava à estação de tratamento de efluentes não foi determinada, pois se verificou a inexistência de um medidor de vazão na entrada da ETE.

Verificação dos Laudos das Análises Físico-Químicas do Efluente Industrial

Todos os laudos das análises físico-químicas do efluente industrial, desde o início do funcionamento da ETE, foram fornecidos pelo gerente do controle da garantia de qualidade e meio ambiente. Os dados físico-químicos característicos do efluente industrial foram organizados em planilha eletrônica.

Caracterização Preliminar do Efluente Industrial e Avaliação da Eficiência da ETE

As amostragens e as análises do efluente industrial foram realizadas por uma empresa terceirizada, credenciada e certificada pelo órgão de fiscalização ambiental do estado de Goiás. As amostragens do efluente bruto e tratado foram do tipo composta, sendo realizadas nos meses de agosto, outubro e dezembro de 2005 e janeiro de 2006. A avaliação de desempenho operacional da ETE foi realizada por meio das análises físico-químicas de DBO₅, DQO, cor, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos

totais (SDT), óleos e graxas (OG), pH e temperatura; relação DQO/DBO₅; e tratamento estatístico dos dados.

SEGUNDA ETAPA: ENSAIOS DE REMOÇÃO DE COR DA ÁGUA RESIDUÁRIA

Esta fase compreendeu aos ensaios, em nível de bancada, das seguintes tecnologias de tratamento para remoção de cor: coagulação, floculação, sedimentação, oxidação avançada e flotação. Os testes de remoção de cor foram realizados no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia Civil (EEC) da Universidade Federal de Goiás (UFG), no período de agosto de 2006 a agosto de 2007.

Os ensaios de remoção de cor utilizaram dispersões de gelatina e água, denominada de solução teste, com o objetivo de simular o efluente industrial sob estudo no que tange aos aspectos de cor e turbidez. As dispersões coloridas de gelatina e água foram obtidas da dissolução das cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores, em água corrente. Esta medida foi adotada visando, principalmente, à simplificação dos ensaios, minimização dos custos com a pesquisa, e salubridade dos experimentos.

Preparação da Solução Teste

Uma massa de 9,6g de cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores (azul, branco, laranja, verde e vermelho), foi dissolvida em água destilada aquecida, sob agitação constante, dentro de um béquer de 500mL. Esta suspensão coloidal foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e diluída com água até 1L. Em seguida, nova diluição foi feita com água de abastecimento até um volume de 13,6L, em um balde de polietileno de capacidade máxima de 15L. A solução teste foi preparada antes da realização de cada ensaio de remoção de cor. Após a preparação da solução teste, os parâmetros cor aparente, turbidez e pH foram determinados em duplicidade conforme metodologia prescrita pelo Standard Methods⁸. Os valores de cor aparente, turbidez e pH, considerados nesse estudo, resultaram da média aritmética das análises em duplicata. As cápsulas de gelatina foram gentilmente cedidas pela empresa sob estudo.

Preparação da Solução Teste

Uma massa de 9,6g de cápsulas duras de gelatina, de diferentes cores (azul, branco, laranja, verde e vermelho),

foi dissolvida em água destilada aquecida, sob agitação constante, dentro de um béquer de 500mL. Esta suspensão coloidal foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico e diluída com água até 1L. Em seguida, nova diluição foi feita com água de abastecimento até um volume de 13,6L, em um balde de polietileno de capacidade máxima de 15L. A solução teste foi preparada antes da realização de cada ensaio de remoção de cor. Após a preparação da solução teste, os parâmetros cor aparente, turbidez e pH foram determinados em duplicidade conforme metodologia prescrita pelo *Standard Methods*⁸. Os valores de cor aparente, turbidez e pH, considerados nesse estudo, resultaram da média aritmética das análises em duplicata. As cápsulas de gelatina foram gentilmente cedidas pela empresa sob estudo.

Preparação das Soluções Reagentes

As seguintes soluções reagentes foram preparadas: 1) Solução de cal 1,2g/L e 2,0g/L, como agente alcalinizante^{9,10}; 2) Solução de ácido clorídrico (HCl) 4mol/L, como agente acidificante^{9,10}; 3) Solução de sulfato de alumínio [Al₂(SO₄)₃.18H₂O] 1,0g/L e 5,0g/L, como agente coagulante^{9,10}; 4) Solução de polieletrólito catiônico 0,1%, como agente floculante; e 5) Solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 12%, como agente oxidante¹¹.

Ensaio de Coagulação, Floculação e Sedimentação

As tecnologias de tratamento de coagulação, floculação e sedimentação foram conduzidas em equipamento jar test da marca Nova Ética, modelo 218/LDB. A série de ensaios de remoção de cor obedeceu a seguinte sequência: 1) Alcalinização ou acidificação da solução teste, realizada com as soluções de cal ou ácido clorídrico, respectivamente; 2) Transferência da solução teste (efluente simulado) para os jarros de 2L do jar test (Figura 1); 3) Preenchimento das cubetas dosadoras do jar test com solução de coagulante (sulfato de alumínio); 4) Homogeneização da solução teste, de cada jarro, com acionamento dos impulsores rotativos do jar test; 5) Ajuste da velocidade de rotação de mistura rápida para 150rpm; 6) Adição do coagulante e início da contagem de tempo de mistura rápida em torno de 40s; 7) Ajuste da velocidade de mistura lenta para 40rpm e início da contagem de tempo de floculação para aproximadamente

20min ; 8) Paralisação da agitação e início da contagem do tempo para sedimentação dos flocos formados, durante aproximadamente 20min; 9) Descarte de pequeno volume da solução remanescente no tubo sifão de coleta de amostras; 10) Coleta de amostras de água tratada dos jarros para análises; 11) Medição, em duplicata, dos parâmetros pH, cor aparente e turbidez.

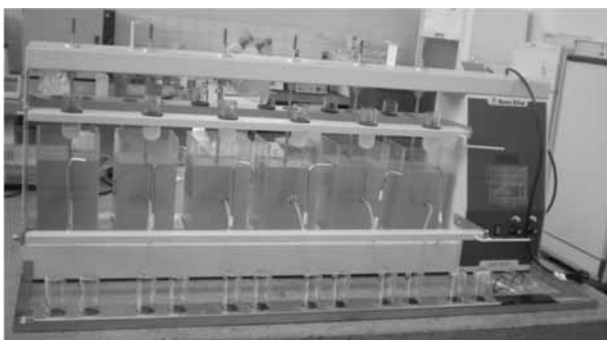


Figura 1: Equipamento jar test.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa dessa investigação resultou na avaliação de desempenho do sistema de tratamento de efluente industrial, que orientou o desenvolvimento da segunda etapa, relativa à proposta de tratamento alternativo para remoção de cor das águas residuárias da indústria de cápsulas de gelatina.

RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA ETE

Nesta primeira parte do trabalho foram obtidos: 1) Fluxograma de produção e lay-out do processo fabril; 2) Listagem e classificação química das principais substâncias empregadas no processo fabril; 3) Tipo de rede coletora do efluente industrial; 4) Fluxograma das unidades de tratamento da ETE; 5) Vazão de água consumida e efluente gerado na fábrica; 6) Avaliação dos laudos das análises físico-químicas do efluente.

Fluxograma de Produção e Lay-Out de Processo das Cápsulas Duras e Coloridas de Gelatina

O fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina, ilustrado na Figura 2, permitiu identificar que a maior utilização de água ocorre no preparo das dispersões de gelatina e corantes, assim como, a maior geração de efluente acontece no período da

lavagem e higienização dos tachos de mistura, reatores, maquinários (moldadoras de cápsulas e classificadoras), pisos, bancadas e paredes. No momento da lavagem, a ETE experimenta o afluxo máximo de águas residuárias que durante o período normal de funcionamento da fábrica se mantém constante. O lay-out de processo serviu para localizar os pontos de geração de efluentes e as canaletas coletoras desses resíduos (Figura 3).

Listagem e Classificação Química das Principais Substâncias Empregadas no Processo Fabril

A Tabela 1 apresenta a classificação química das principais substâncias utilizadas na área de produção. Essa determinação foi importante, pois tais substâncias poderiam compor o efluente que chegava à estação de tratamento e poderiam, então, influenciar na tomada de decisões em relação à escolha da tecnologia alternativa mais adequada ao tratamento dos resíduos em substituição ao tratamento biológico convencional.

Observou-se que os pigmentos utilizados para colorir as cápsulas de gelatina, eram na maioria, do tipo azo e conferiam a elevada cor da água residuária que chegava à estação de tratamento dos efluentes industriais. Sabe-se que, a estrutura química dos corantes está relacionada à cor devido ao grupo cromógeno, corpo aromático que contém um grupo chamado de cromóforo, que significa portador de cor. O grupo cromóforo é um radical químico formado por diferentes grupos, dentre eles o grupo azo, nitroso, carbonila e outros. Estes radicais atribuem coloração aos corpos aromáticos devido ao deslocamento das bandas de absorção no espectro visível ou ao aparecimento dessas bandas, que são justamente as duplas ligações (bem como as ressonâncias observadas)¹².

A dupla ligação do grupo azo ($-N=N-$), existente em azo-corantes sintéticos, absorve a luz na região do visível e, quando presente em efluentes, atua conferindo cor, que promove efeito antiestético e alterações em ciclos biológicos, que podem alterar processos de fotossíntese ou tratamentos biológicos de resíduos. Estudos têm demonstrado que algumas classes de corantes, em especial os azo-corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos¹³.

A identificação e caracterização das principais substâncias empregadas no processo fabril permitiram

também verificar a presença de vários tipos de detergentes no efluente. Os detergentes biodegradáveis são capazes de aumentar o valor de DBO e DQO do efluente. O comportamento bioquímico dos detergentes está ligado diretamente à estrutura química do agente tensoativo.

Os tensoativos com moléculas de cadeia longa degradam-se melhor do que aqueles que possuem cadeia curta e ramificada. Os detergentes sintéticos a base de éster ou amidas são hidrolisáveis e formam ácidos que servem como fonte de alimento para bactérias. Os detergentes a base de óxido de etileno são suscetíveis à decomposição biológica. Alguns tensoativos como o alquilbenzeno sulfonato, derivado do tetrapropileno, em função do grupo alquil e do anel benzênico,

principalmente quando ligado ao carbono terciário do grupo da cadeia ramificada, são altamente persistentes, resistindo ao tratamento biológico promovido pela ETE, provocando poluição em águas superficiais e subterrâneas. Os detergentes têm sido responsabilizados também pela aceleração da eutrofização. A maioria dos detergentes comerciais é rica em fósforo, que exerce efeito tóxico sobre os zooplânctons, sendo estes predadores naturais das algas, o que potencializa a eutrofização¹⁴.

Nesta fase, surgiram algumas dificuldades com relação à classificação das substâncias químicas ativas, pois a maioria das fichas técnicas era composta pelo nome comercial dos produtos e códigos próprios das empresas fornecedoras.

Tabela 1: Classificação química das principais substâncias utilizadas na área de produção.

Substância	Nome Comercial	Aplicação	Especificação	Fórmula Química
Gelatina	Colágeno	Matéria-prima para fabricação da cápsula de gelatina	Principal componente da gelatina, o colágeno é a classe mais abundante de proteínas, possuindo uma sequência única de aminoácidos que é determinante para suas propriedades funcionais. A gelatina apresenta uma afinidade muito grande com a água e suas cadeias, de configuração helicoidal, são importantes para a formação do gel.	Sequência repetitiva de aminoácidos, sendo em grande maioria glicina (C ₂ H ₅ NO ₂), prolina e hidroxiprolina.
		Dióxido de titânio	Conferir cor branca ou opalescência	É um corante inorgânico
Corante	FD&C Azorrubina	Conferir cor vermelha framboesa.	Corante do grupo azo (?N=N?), solúvel em água devido a presença de grupos de sulfônicos.	Não identificada
	FD&C Blue 1	Conferir cor azul brilhante ligeiramente esverdeado.	É um corante artificial do tipo azo.	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃
	FD&C Red 33	Conferir cor vermelha.	Denominado também de eritrosina, é um corante artificial do tipo azo.	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₇ S ₂ Na ₂
	FD&C Red 40	Conferir cor vermelha claro.	Denominado também de <i>Alura Red AC</i> , é um corante artificial do tipo azo.	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₇ S ₂ Na ₂
	FD&C Yellow 6	Conferir cor amarela crepúsculo	Corante artificial do tipo azo	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₇ S ₂ Na ₂
	FD&C Yellow 10	Conferir cor amarela.	Azo corante	C ₁₂ H ₉ NO ₇ S ₂ Na
Sanitizantes	Flexin 300	Protetor autobrilhante de elevada dureza.	Polímeros sintéticos – acrílicos e estirênicos, agentes coalescentes, agentes niveladores, agentes plastificantes.	Mistura
	Flexin Seal	Concentrado para tratamento de pisos.	Ceras naturais, polímeros sintéticos	Mistura
	Flexin 100	Detergente removedor para pisos laváveis.	Tensoativos não – iônicos, agentes sequestrantes, agentes quelantes.	Mistura
	Pisolin	Concentrado limpador com ação odorizadora.	Tensoativos aniônicos e não-aniônicos, agentes sequestrantes, agentes quelantes.	Mistura
	Detegin L	Produto concentrado para limpeza manual	Tensoativos aniônicos e anfotéricos, agentes sequestrantes.	Mistura
	Desin 40	Produto concentrado para limpeza e desinfecção.	Tensoativos não-aniônicos e agentes sequestrantes.	Mistura
	Hipoclorin	Alvejante e germicida.	Hipoclorito de sódio.	NaOCl
Outras Substâncias	Perontane® 1512	Lavagem do reservatório de água purificada	Composto por ácido peracético, peróxido de hidrogênio, ácido acético e água.	Em sequência: CH ₃ COOOH, HOOH, CH ₃ COOH
	Ácido Muriático	Lavagem do trocador de íons – Resina Catiónica.	Ácido clorídrico.	HCl
	Soda Cáustica	Lavagem do trocador de íons – Resina Aniónica.	Hidróxido de sódio.	NaOH

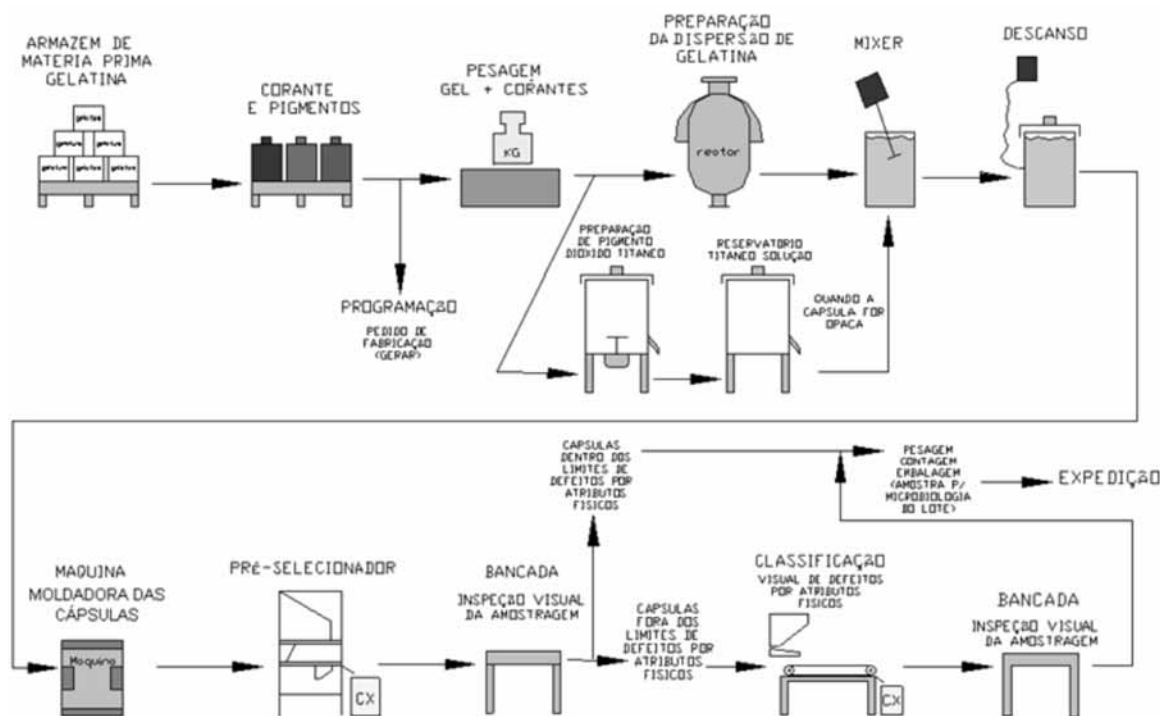


Figura 2: Fluxograma de produção das cápsulas duras e coloridas de gelatina.

Tipo de Rede Coletora do Efluente Industrial

Com a identificação da rede hidráulica verificou-se que a coleta das águas residuárias da fábrica era do tipo sistema coletor separador parcial. Esse tipo de sistema recolhe as águas servidas de todos os setores da fábrica (administração, restaurantes, sanitários, oficina, almoxarifado, laboratórios e área de produção), exceto as águas pluviais.

Fluxograma das Unidades de Tratamento da ETE

As unidades de tratamento do efluente industrial identificadas foram as seguintes: uma caixa de recepção; uma caixa de gordura; três séries de filtros de areia de fluxo ascendente e descendente intercalados; uma caixa de coleta; uma caixa de passagem; um filtro de areia de fluxo ascendente e um emissário, cuja destinação final era a rede de esgoto do DAIA (Figura 4).

Observando-se a Figura 4, constatou-se que: 1) As amostragens dos efluentes bruto e tratado para análise de monitoramento eram realizadas nos pontos 2 e 8, caixa de recepção e poço de coleta, respectivamente; 2)

As características estruturais dos filtros de areia de fluxo ascendente e descendente (ponto 4), aliada as condições operacionais, indicaram um tratamento do tipo: filtro biológico anaeróbio; 3) Havia lodo velho em todas as unidades de tratamento da ETE.

Vazão de Água Consumida e Efluente Gerado na Fábrica

A vazão de água consumida na indústria foi de 3.000 L/dia. A vazão de água residuária afluyente à ETE não foi medida devido à ausência de um medidor de vazão.

Avaliação dos Laudos das Análises Físico-Químicas do Efluente e Caracterização Preliminar

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises físico-químicas dos efluentes bruto e tratado. Pode-se observar que:

- i. o valor da DBO5 no efluente bruto variou de 360 a 1.387,5mg/L, e a variação da DBO5 no efluente tratado foi de 311,4 a 4.000mg/L, observando-se a baixa taxa de remoção de matéria orgânica por

tratamento biológico ou, às vezes, a completa ineficiência nesse tipo de tratamento;

- ii. em janeiro de 2006, de acordo com informações dos operadores da ETE, foram encontradas aparas e restos de cápsulas de gelatina (resíduos sólidos) na caixa de recepção da ETE. Este problema poderia ser resolvido instalando-se uma unidade de gradeamento com uma grade de retenção de sólidos grosseiros para retenção de sólidos maiores que 6 a 150 mm, além de um programa de cursos de treinamento e capacitação dos funcionários, a fim de conscientizá-los a recolher qualquer espécie de resíduos sólidos e conduzi-los à reciclagem e/ou tratamento, e destinação final adequados;
- iii. os elevados valores de DBO5 também foram acompanhados por altos valores de DQO, cor, turbidez, ST e SDT, justificando a elevada quantidade de matéria orgânica descartada na linha de produção;
- iv. a DQO variou de 682 a 7.700mg/L, também com baixa taxa de remoção de matéria orgânica por tratamento biológico, tendo inclusive um aumento de 12.000mg/L em janeiro de 2006, indicando o arraste de matéria orgânica do filtro biológico. Esse arraste de matéria orgânica e a ineficiência do filtro em tratar as aparas e restos de resíduos sólidos que escaparam em grande quantidade da área de produção, foi testada em laboratório por meio da simulação em um filtro de areia. A gelatina contribuiu na colmatação do filtro;
- v. os elevados valores de DQO estariam afetando o tratamento biológico, uma vez que esse parâmetro indica a quantidade de matéria orgânica total (biodegradável + não biodegradável). O material biodegradável, em sua maior parte, pode estar relacionado com o colágeno proveniente da gelatina, porém a parcela de material não biodegradável pode estar relacionado com os detergentes empregados na limpeza e corantes do tipo azo;
- vi. a visualização da cor no efluente se deve ao corante empregado no tingimento das cápsulas de gelatina. A dissolução das aparas e restos de cápsulas coloridas, além da passagem desses resíduos até a ETE, gerou elevados valores da cor;
- vii. a turbidez elevada provavelmente se deve a passagem dos resíduos em suspensão promovidos pela dissolução das cápsulas de gelatina;
- viii. a variação média de pH situou-se dentro da faixa de 6,1 e 7,7, um pouco fora dos padrões da legislação ambiental do estado de Goiás¹⁵ que impõe a faixa de 6,5 – 8,5;
- ix. os elevados valores de SS e SDT são forte indicativos do descarte de sólidos na linha de produção, os quais refletiram na sobrecarga da estação;
- x. a carga de óleos e graxas manteve-se na média de 6,6mg/L no efluente tratado, desconsiderando a anomalia do mês de dezembro de 2005. Entretanto, é recomendável a instalação de uma caixa separadora de óleos e gorduras para garantir uma adequada eficiência de tratamento das unidades seguintes;
- xi. a relação de DQO/DBO₅ variou na faixa de 1,5 a 3,0, indicando a existência de um componente não biodegradável ou de difícil degradação, que às vezes, chega à estação de tratamento. Por conseguinte, acredita-se que provavelmente, os principais

componentes de difícil degradação nesse tipo de efluente industrial sejam os azo-corantes. A literatura recomenda que, quando a relação DQO/DBO₅ é maior que 2, deve-se optar por um tratamento alternativo do tipo químico ou uma combinação de um tratamento físico-químico seguido de um biológico¹⁶.

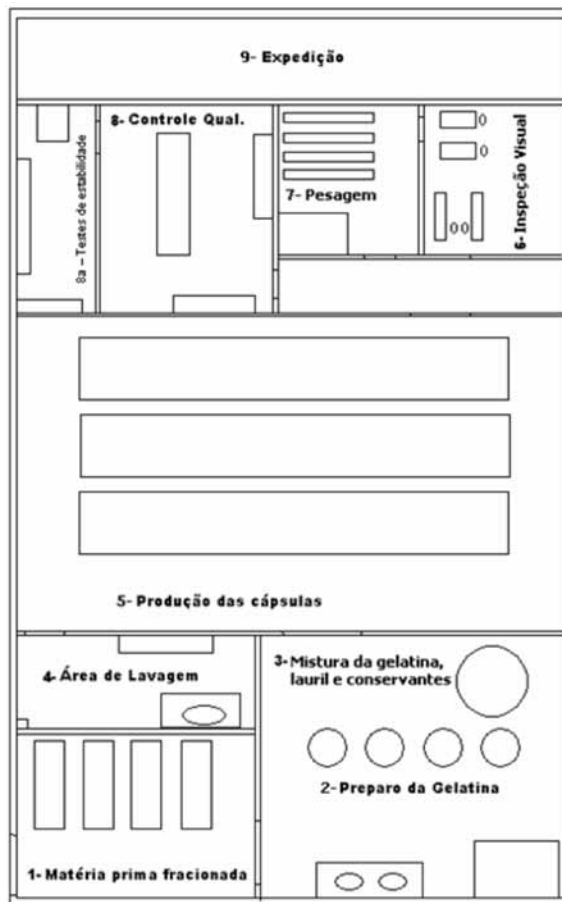


Figura 3: Lay-out de processo das cápsulas duras e coloridas de gelatina.

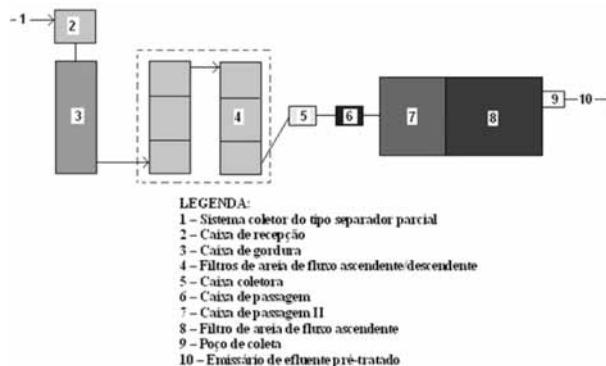


Figura 4: Fluxograma das unidades operacionais da ETE.

Tabela 2: Resultados das análises físico-químicas do efluente industrial.

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto				Efluente Tratado			
		8/8/2005	28/10/2005	12/12/2005	17/1/2006	8/8/2005	28/10/2005	12/12/2005	17/1/2006
DBO ₅	mg O ₂ /L	422,5	360,0	810,0	1.387,5	311,4	780,0	480,0	4.000,0
DQO	mg O ₂ /L	7.700,0	682,0	1.472,0	2.055,0	1.109,0	1.254,0	1.096,0	12.055,0
Cor	mg Pt-Co/L	-	-	1000,0	1.900,00	1.060,0	550,0	680,0	4.800,00
Turbidez	uT	-	-	-	2.640,00	130,0	139,0	293,0	2.120,0
ST	mg/L	-	-	1.516,0	1.574,0	1.165,9	545,0	838,0	7.971,0
SS	mg/L	-	-	-	184,0	-	-	-	68,0
SDT	mg/L	-	-	-	1.390,0	405,9	520,0	-	7.903,0
OG	mg/L	-	-	124,7	3,0	7,0	5,7	38,0	7,0
pH		9,81	6,46	7,71	6,23	7,95	6,12	6,57	5,99
Temperatura	°C	25,0	29,6	25,0	-	25,2	28,8	25,0	-

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE REMOÇÃO DE COR DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Entre os diferentes ensaios, em nível de bancada, empregando-se as tecnologias de tratamento de coagulação, floculação, sedimentação, oxidação e flotação para remoção de cor da solução teste (dispersões de gelatina e água), destacam-se os seguintes exemplos: 1) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variável de cal e dosagem constante de sulfato de alumínio; 2) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variada de sulfato de alumínio em pH neutro; 3) Coagulação, floculação e sedimentação com dosagem variada de sulfato de alumínio em pH alcalino; 4) Oxidação avançada seguida de coagulação, floculação e flotação.

Ensaio 1 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com

Dosagem Variável de Cal e Dosagem Constante de Sulfato de Alumínio

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação, nas seguintes condições: solução teste com temperatura de 25°C e pH igual a 7,62; dosagem variável de solução alcalina (de 0 a 5 mL de cal a 1,2g/L); e dosagem constante de solução coagulante [4mL de Al₂(SO₄)₃.18H₂O a 1,0g/L] em todos os jarros.

Observou-se que a sequência de dosagem crescente da solução de cal seguida de dosagem constante de sulfato de alumínio produziu soluções finais praticamente neutras, com leve tendência de aumento da alcalinidade, como era de se esperar. A baixa remoção de cor e aumento da turbidez parece apontar que o processo de coagulação/floculação não é eficiente, para este tipo de efluente, em pH próximo de 7.

Figura 4: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com dosagem variável de cal e dosagem constante de sulfato de alumínio.

Efluente	Cal (mg/L)	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	-	7,62	178	38,0	-	-
Jarro 1	0,0	2,0	7,23	162	36,8	9,0	3,2
Jarro 2	0,6	2,0	7,19	146	38,3	18,0	-
Jarro 3	1,2	2,0	7,23	176	38,1	1,1	-
Jarro 4	1,8	2,0	7,27	155	39,0	12,9	-
Jarro 5	2,4	2,0	7,36	165	38,7	7,3	-
Jarro 6	3,0	2,0	7,41	171	38,6	3,9	-

Ensaio 2 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com Dosagem Variada de Sulfato de Alumínio em pH Neutro

Como os resultados experimentais do Ensaio 1 mostraram que a melhor remoção de cor foi em pH próximo de 7,2, decidiu-se manter constante o pH em todos os jarros próximo de 7,2 e desta vez, variar a dosagem de sulfato de alumínio. A Tabela 4 apresenta os resultados do Ensaio 2 para uma solução teste com temperatura de 25°C, mantendo-se pH neutro e variação crescente na dosagem de sulfato de alumínio. Verificou-se que, enquanto a remoção de cor foi praticamente

nula, a remoção de turbidez foi bastante expressiva, em torno de 79 %. Este ensaio demonstrou o quanto a cor é persistente no meio.

Foram realizados quinze outros ensaios de coagulação/floculação/sedimentação, variando-se os valores de pH e as quantidades de coagulante, além de adição de polieletrólitos catiônicos e aniônicos como auxiliares de coagulação, cujos resultados não foram satisfatórios no que se refere à remoção de cor desse tipo de efluente. Novamente, os valores de remoção de cor não foram eficientes em pH próximos à neutralidade.

Tabela 4: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com pH neutro e dosagem variável de sulfato de alumínio.

Efluente	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)	
Efluente bruto	-	7,62	443	399	-	-	
Jarro 1	14,0	7,23	424	80,0	4,3	79,9	
Jarro 2	15,5	7,19	435	86,5	1,8	78,3	
Efluente tratado	Jarro 3	17,0	7,23	431	84,3	2,7	78,9
Jarro 4	18,0	7,27	428	85,7	3,4	78,5	
Jarro 5	19,5	7,36	416	83,5	6,1	79,1	
Jarro 6	21,0	7,41	422	82,7	4,7	79,3	

Ensaio 3 – Coagulação/Floculação/Sedimentação com Dosagem Variada de Sulfato de Alumínio em pH Alcalino

No ensaio 3, foi adicionado à solução teste (T = 25°C e pH = 7,35) dosagens crescentes da solução alcalizante (9,41; 9,81; 10,20; 10,30; 10,57 e 10,79mL de solução de cal a 1,2g/L) e dosagens crescentes de solução coagulante (de 1 a 5mL de solução de sulfato

de alumínio a 5g/L), como demonstrado na Tabela 5. Observou-se que em meio alcalino o processo de coagulação/floculação tornou-se mais eficiente para remoção da cor utilizando-se maiores dosagens de coagulante. Entretanto, houve um acréscimo de turbidez. Novamente, este ensaio apontar a dificuldade na remoção da cor desse tipo de efluente, cuja cor produzida por azo-corantes é persistente.

Tabela 5: Resultados do ensaio de remoção de cor por coagulação/floculação/sedimentação com pH alcalino e dosagem variável de sulfato de alumínio.

Efluente	Cal (mg/L)	Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Cor (mg Pt-Co/L)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)	
Efluente bruto	-	-	7,35	496	469	-	-	
Jarro 1	5,6	2,5	4,17	426	472,0	14,1	-	
Jarro 2	5,9	5,0	4,05	390	470,0	21,4	-	
Efluente tratado	Jarro 3	6,1	7,5	3,91	378	471,0	23,8	-
Jarro 4	6,2	10,0	3,81	386	474,0	22,2	-	
Jarro 5	6,3	12,5	3,79	382	476,0	23,0	-	
Jarro 6	6,5	15,0	3,69	312	476,0	37,1	-	

Ensaio 4 – Oxidação Avançada Seguida de Coagulação/Floculação/Flotação

Como os valores de eficiência na remoção de cor, obtidos nos ensaios anteriores, foram baixos, optou-se

por um tratamento alternativo de oxidação avançada a fim de promover duas reações: 1) Uma de desestabilização da dispersão de gelatina, que é formada pela sequência repetitiva dos aminoácidos de glicina, prolina e

hidroxiprolina, que dá turbidez devido a afinidade muito grande com a água e por sua configuração helicoidal; e 2) Quebrar a ligação entre o radical químico do grupo cromóforo azo e a estrutura aromática do pigmento, que dá cor ao efluente (Figura 5).

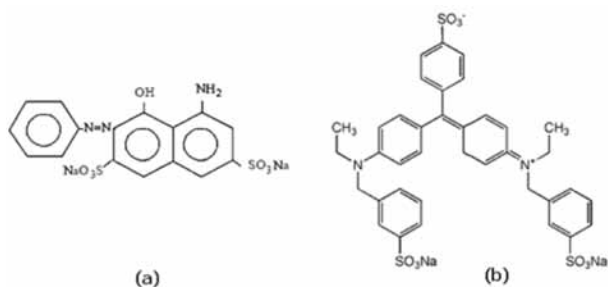


Figura 5: Exemplos de estruturas químicas azo-corantes. a) FD&C Red 33 – azo-corante artificial que confere cor vermelha. b) FD&C Blue 1 – azo-corante artificial que confere cor azul brilhante ligeiramente esverdeado.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos testes de oxidação avançada, empregando-se reação de Fenton, nas seguintes condições: pH = 3; 1,32g de sulfato ferroso como agente catalisador; solução de peróxido de hidrogênio 12%, como agente oxidante; solução de polieletrólito catiônico 0,1%, como agente floculante, e variação do tempo de reação de oxidação de 30 min a 2h. A Figura 6 ilustra o aspecto visual quando se comparam a solução teste antes do tratamento e após o tratamento com processo oxidativo avançado seguido de coagulação, floculação e flotação.

Observou-se que o tempo de reação é um fator importante a ser considerado nesse tipo de tecnologia de tratamento de águas residuárias, pois quanto maior

o tempo de contato, maior a eficiência na remoção da cor. Este fator é justificado pelo desencadeamento da reação de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$) ao longo do tempo. Por se tratar de uma reação radicalar em cadeia capaz de produzir radicais livres $\cdot OH$ ($E_0 = 2,80 V$), altamente reativos, estes radicais têm o poder de mineralizar as substâncias orgânicas refratárias presentes nos efluentes industriais. Portanto, quanto maior o tempo de contato dos radicais livres formados com a água residuária, maiores as chances de oxidação dos compostos refratários e melhores serão as eficiências de remoção de cor e turbidez. Assim, pode-se constatar que ocorreu uma eficiência na remoção da cor da solução teste em torno de 87,5% e uma elevada eficiência de aproximadamente 98,0% na remoção da turbidez para um tempo de reação de 2 horas.

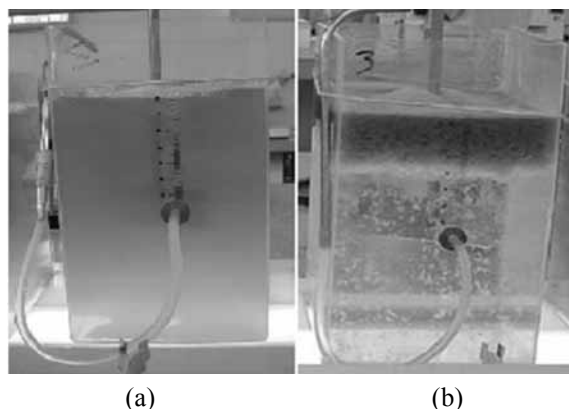


Figura 6: Comparação visual entre os aspectos físicos antes e depois do tratamento. a) Solução teste antes do tratamento. b) Solução teste após o tratamento com processo oxidativo avançado seguido de coagulação, floculação e sedimentação (Jarro 3, com 2 horas de contato).

Figura 6: Resultados do ensaio de remoção de cor por oxidação avançada seguida de coagulação/floculação/flotação.

Efluente	Sulfato Ferroso (g)	H ₂ O ₂ (g/L)	Tempo de reação (h)	pH	Cor (uC)	Turbidez (uT)	Eficiência remoção cor (%)	Eficiência remoção turbidez (%)
Efluente bruto	-	-	-	7,69	448	190	-	-
Efluente Jarro 1	1,32	2,7	0,5	6,88	240	71,4	46,43	62,42
Efluente Jarro 2	1,32	2,7	1	9,50	91	4,88	79,69	97,43
Efluente Jarro 3	1,32	2,7	2	8,54	56	3,76	87,50	98,02

CONCLUSÃO

A execução do protocolo de avaliação de desempenho do sistema de tratamento de efluentes industriais permitiu: 1) Revelar a existência de algum componente

não-biodegradável no efluente industrial, por meio da relação DQO/DBO₅ maior que dois; 2) Identificar os azo-corantes como substâncias causadoras da elevada cor e que tornam o efluente resistente ao tratamento

biológico convencional; e 3) Revelar que a glicina, prolina e hidroxiprolina, possivelmente, são os principais responsáveis pela elevada turbidez.

Os ensaios de remoção de cor por meio de coagulação, floculação e sedimentação com utilização de sulfato de alumínio e polieletrólitos, nas condições analisadas, apresentaram-se pouco eficientes na remoção de cor, atingiram no máximo 37% de eficiência, atestando a dificuldade de remoção dos compostos cromóforos presentes no efluente.

Os ensaios de remoção de cor por meio do processo oxidativo avançado, por reação de Fenton, seguido por coagulação, floculação e flotação, nas condições analisadas, foram bastante promissores, com aproximadamente 87,5% de eficiência na remoção de cor.

A realização dos ensaios de remoção de cor de soluções testes, simulando o efluente industrial, em nível de bancada, permitiu propor um tratamento alternativo com uma nova sequência de reatores para melhoramento do desempenho da estação de tratamento de efluentes avaliada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao sócio-diretor da Genix Indústria Farmacêutica Ltda., Ivan da Glória Teixeira; à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Goiás; à Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás; e ao Curso de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás pelo suporte à realização deste trabalho, e à agência financiadora CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida há um dos autores (Neemias C. Fernandes).

BIBLIOGRAFIA

1. Cápsulas duras de gelatina: fabricação. In: Correofarmacêutico.com. **2003**, 1.
2. Araújo, F. V. F.; Macedo, J. A. B.; Rev. Contr. Contam. **2001**, 30 (5), 26.
3. Leal, F. C. T.; Libânio, M.; Rev. Eng. Sanit. Amb. **2002**, 7 (3), 117.
4. Azevedo Netto, M.; *Tratamento de águas de*

Abastecimento, 1 ed, USP: São Paulo, 1966.

5. Di Bernardo, L.; *Métodos e técnicas de tratamento de água*, ABES: Rio de Janeiro, v.1, 1993.
6. Von Sperling, M.; *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, UFMG: Belo Horizonte, 1996.
7. Lopes, M. M. G.; Santiago, M. F.; *Monografia de Especialização*. Universidade Federal de Goiás, Brasil, **2003**.
8. APHA, AWWA, WPCF; *Standard methods for examination of water and wastewater*, 20th ed., Washington D. C., 1998.
9. Corrêa, L. M., Silva, M. A.; *Tratamento e ensaio de água para consumo*, Unisinos, S. Leopoldo, s.d.
10. Di Bernardo, L., Di Bernardo, A., Centurione Filho, P. L.; *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*, Rima, S. Carlos, **2002**.
11. Souza, K. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2005**.
12. Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústria de Processos Químicos*, 4 ed. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1997.
13. Metcalf & Eddy, Inc.; *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4th. ed. McGraw-Hill: Singapore, 2003.
14. Amigo, N. A.; *Propriedade das normas de lançamento de esgoto*, MS – FOC – ENSP/DSSA: Rio de Janeiro, 1998.
15. Goiás. Lei n. 8.544, de 17 de outubro de 1978. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, Goiânia, 17 dez. **1978**.
16. Braille, P. M, Cavalcanti, J. E. W. A.; *Manual de águas residuárias industriais*, Cetesb: São Paulo, 1993.

Orlene S. Costa^{1*}, Neemias
C. Fernandes², Sérgio
B. Oliveira³, Alessandro
R. Sousa³ & Eduardo Q.
Siqueira⁴

¹Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

²Laboratório Neo Química, Av. DAIA Qd. 2A s/n. Anápolis, GO, Brasil.

³Química, IF-GO, Rua 75, n. 46, Setor Central, CEP 74055-110. Goiânia, GO, Brasil.

⁴Escola de Engenharia Civil, UFG, Praça Universitária s/n. Setor Universitário, CEP 74605-220.

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

Elaboração e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Lírio do Brejo (*Hedychium coronarium*) e de Amido de Fruto-do- Lobo (*Solanum lycocarpum* *St. Hill*)

Rejane D.P. Mota, Diego P.R. Ascheri & José L. R. Ascheri

Uma nova tecnologia vem revolucionando o mercado de descartáveis: os filmes biodegradáveis produzidos a partir de amido. A partir de amidos de fruto-de-lobo e de lírio-do-brejo foram elaborados filmes biodegradáveis usando como plastificante o glicerol. Os amidos apresentaram teor de pureza elevada e diferiram no teor de amilose e nas propriedades de pasta. Os filmes apresentaram diferentes espessuras decorrentes do processo de elaboração. A porcentagem de plastificante afetou os valores da solubilidade e permeabilidade aumentando com o incremento da porcentagem de glicerol. Nas propriedades mecânicas, houve uma diminuição da tensão e aumento da deformação dos filmes com aumento da concentração de glicerol.

Palavras-chave: *Hedychium coronarium*, *Solanum lycocarpum*, *plastificante*, *blendas poliméricas*.

A new technology is revolutionizing the market for disposable: the biodegradable film produced from starch. From starch fruit-ball and lily-of-swamp biodegradable films were prepared using the glycerol as plasticizer. The starch content showed high purity and differ in content of amylose and the properties of pulp. The films have different thicknesses of the resulting preparation. The percentage of plasticizer affected the values of solubility and permeability increase with increasing the percentage of glycerol. In mechanical properties, a reduction of stress and deformation of the films increased with increasing concentration of glycerol.

Keywords: *Hedychium coronarium*, *Solanum lycocarpum*, *plasticizer*, *polymer blends*.

Introdução

Até pouco tempo atrás era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para utilização diária no mercado e dentre estes estavam os plásticos, com grande variedade de aplicações, devido a suas propriedades, versatilidade de uso e preço¹. Com o tempo, observou-se que os plásticos sintéticos, por serem macromoléculas poliméricas, têm uma degradação natural muito lenta. Isso gerou uma grande preocupação com o meio ambiente.

A busca por soluções que levem a um plástico descartável ideal vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo. As pesquisas apostam na substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis². O interesse de manter, ou melhorar, a qualidade dos alimentos, e ao mesmo tempo reduzir desperdício de embalagens, tem encorajado a exploração de novos materiais de embalagens, como os filmes biodegradáveis à base de fontes renováveis³.

Os filmes biodegradáveis podem ser elaborados de amidos. O amido é encontrado abundantemente na natureza graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais, é renovável, possui custo relativamente baixo.

No presente estudo se elaboraram filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido do lírio-do-brejo (ALB) e de fruto-de-lobo (AFL) com a adição de glicerol (plastificante). Os amidos foram caracterizados quanto a sua composição centesimal, microscopia óptica e propriedades de pasta, e dos filmes foram caracterizadas quanto a suas propriedades físicas: espessura (ϵ), solubilidade em água (S), permeabilidade ao vapor de água (Pva), além de propriedades mecânicas (tensão, deformação e módulo de Young).

Materiais e Métodos

O experimento foi realizado de janeiro a junho de 2009 usando os laboratórios de Química da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET - UEG) e de Reologia da Embrapa Agroindústria de Alimentos do Rio de Janeiro (Embrapa Agroindústria de Alimentos - RJ).

Os frutos e os rizomas foram colhidos no perímetro rural do Município de Anápolis, GO. As matérias-primas, em separado, foram lavadas em água corrente, descascadas, picadas e moidas em moinho de facas tipo

“CROPON” (modelo MA580) com malha de 1 mm. O amido foi extraído por peneiragem sucessiva usando peneiras de malhas finas e diâmetros entre 0,149 e 0,044 mm. Utilizou-se uma solução de cinco gramas de metabissulfito de sódio (Synth) por litro de água, numa proporção de um quilograma de fruto por dois litros de solução de metabissulfito para prevenir o escurecimento do amido.

Do amido extraído foram retirados resíduos orgânicos fazendo lavagens sucessivas com uma solução de NaOH a 0,05N e com álcool etílico absoluto, respectivamente, e posteriormente, este amido foi submetido à secagem em estufa MARCONI MA 030 a 45°C até peso constante. O amido desidratado permaneceu 12h em dessecador contendo sílica-gel como agente dessecante e em seguida foi reduzida a pó utilizando gral de porcelana e pistilo e, peneirada em peneira de 0,350mm, obtendo-se assim a amostra seca para análise.

A composição centesimal do amido foi determinada pela metodologia da AOAC⁴. O teor de amilose foi determinado segundo a metodologia de WILLIAMS, KUZINA e HLYNKA⁵. Foram tomadas micrografias dos grânulos do amido para avaliação da sua morfologia e análise visual de amido danificado segundo a técnica descrita por VIGNEAU et al.⁶, com modificações. Para a análise da viscosidade da pasta, utilizou-se Rapid Visco Analyser (RVA) pela metodologia de ASCHERI et al.⁷.

Os filmes biodegradáveis foram elaborados pelo método de espalhamento, segundo YANG e PAULSON⁸, com modificações. As soluções filmogênicas foram preparadas da seguinte forma: dois gramas de amido mais glicerol em 100mL de água destilada. A proporção de amido do fruto-do-lobo (AFL) e de lírio-do-brejo (ALB) variou de 0/100 a 100/0% (g AFL/100 g ALB) com intervalos de 25%, e a concentração do glicerol (G) variou de 0 a 20% (mL de glicerol/100 g de amido) com intervalos de 5%. A solução filmogênica foi aquecida em banho-maria com agitação constante até temperatura de 95 °C para que ocorresse a completa gelatinização dos amidos.

Após a gelatinização, 25g desta solução filmogênica foi adicionada em placas de acrílico de 850 mm de diâmetro, para posterior secagem a 30°C em estufa de ar forçado (MARCONI MA) por 24 horas. Após a retirada

das placas, os filmes foram acondicionados em sacos plásticos até sua posterior utilização.

Observou-se a aparência, transparência e microscopia óptica dos filmes biodegradáveis, além de espessura, solubilidade em água⁹ e permeabilidade ao vapor de água¹⁰. Os testes mecânicos foram realizados de acordo com o método de Gontard et al.¹¹, em um texturômetro Texture Analyser Model TA-Hdi (SURREY, Inglaterra).

As médias das respostas obtidas foram expressas em valor \pm erro padrão da média¹². Para estudar o efeito da porcentagem de amido e glicerol (G) nas variáveis respostas espessura (ϵ), teor de água (TA), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (Pva), adotou-se a variável porcentagem de amido do fruto-do-lobo (AFL) nos níveis de 0, 25, 50, 75 e 100% e a porcentagem do glicerol nos níveis de 0, 5, 10, 15 e 20%, em um planejamento fatorial 52 inteiramente casualizado, com três repetições.

Fez-se uso da análise de variância (ANOVA) ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o software estatístico Statistic versão 6.0, e para a elaboração dos gráficos foi utilizado o programa Origin versão 5.0.

Resultados e Discussão

A purificação dos amidos extraídos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo foi bem sucedida uma vez que possuem baixos teores de outros constituintes químicos e, aproximadamente, 99% de amido em sua composição. Os resultados encontrados para a determinação da composição química encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química das matérias-primas utilizadas.

Análises	Composição química (%)	
	Amido do lírio-do-brejo	Amido do fruto-do-lobo
Umidade (b.u.)	6,95 \pm 0,04	7,12 \pm 0,21
Cinzas (b.s.)	0,50 \pm 0,02	0,19 \pm 0,01
Extrato etéreo (b.s.)	0,01 \pm 0,01	0,07 \pm 0,00
Fibra bruta (b.s.)	0,24 \pm 0,02	0,03 \pm 0,01
Proteínas (b.s.)	0,03 \pm 0,01	0,32 \pm 0,01
Amido (b.s.)	99,22 \pm 0,03	99,39 \pm 0,01
Amilose (b.s.)	37,20 \pm 1,35	29,16 \pm 0,09

b.u. – base úmida

b.s. – base seca

O ALB apresentou maior teor de amilose (37,2%) do que AFL (29,25%), entretanto estes teores de amilose foram maiores do que de outras plantas, a exemplo, gengibre, 22,2%¹², mandioca, 18,6%¹³, quinoa, 3,5 a 4,8%¹⁴.

Ambos amidos apresentaram morfologia diferente (Figura 1). O ALB apresentou grânulos com forma elipsóide, truncada, pentagonal e irregular, com tamanho médio de 35,65 μ m, enquanto que o AFL apresentou formas esféricas, com tamanho médio de 16,56 μ m.

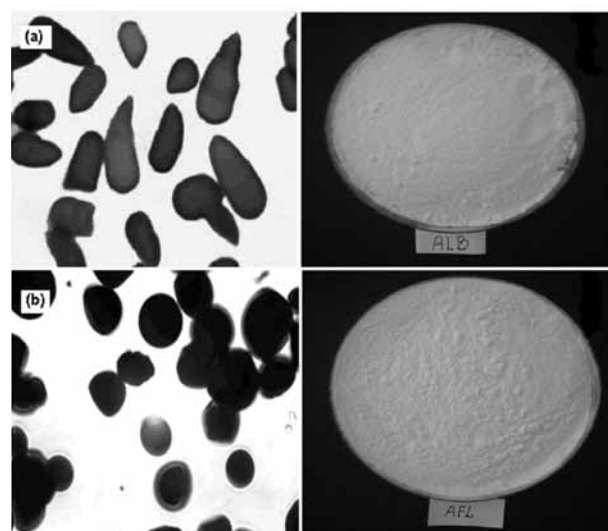


Figura 1: Micrografia (aumento 1000x) e foto do amido dos rizomas do lírio-do-brejo (a) e do amido do fruto-do-lobo (b)

Quando os grânulos de amido são aquecidos com excesso de água começam a inchar, tendo-se então, um aumento acentuado na viscosidade. Atingindo o pico máximo os grânulos se quebram e a viscosidade diminui e, após resfriados, ocorre a retrogradação. Esta propriedade é importante na produção de filmes biodegradáveis, pois, permite determinar o tempo e a temperatura da completa gelatinização do amido.

A temperatura de empastamento e o tempo de pico para ALB e AFL foram de 78,7°C e 69,5°C e de 5,7 e 6,35 min, respectivamente (Figura 2). As viscosidades máxima alcançadas a 95°C, mínima e final para AFL foram de 4480,5, 3941,0 e 3624,0 cP, respectivamente, enquanto que para ALB foram de 3506,5, 4507,0 e 6562,5 cP, respectivamente, concluindo-se que o amido do fruto-do-lobo apresenta maior estabilidade a frio e a quente, enquanto que o ALB apresenta maior retrogradação.

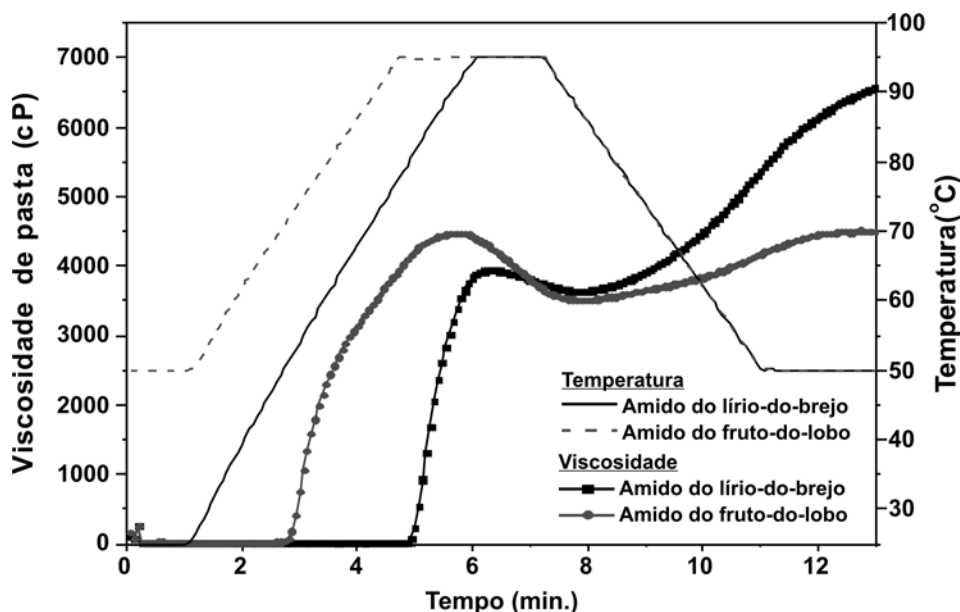


Figura 2: Propriedades de pasta dos amidos extraídos dos rizomas do lírio-do-brejo e do fruto-do-lobo.

Os filmes biodegradáveis elaborados apresentaram boa transparência, porém, com presença de “fantasmas” decorrentes da gelatinização incompleta dos amidos usados (Figura 3). Meuser et al.¹⁷ observaram as mesmas características em relação à não gelatinização total dos grânulos de amido que deve ser devido a determinados parâmetros do processo considerados brandos, tais como: a temperatura de gelatinização, a concentração de água que pode ter reduzido o efeito de cisalhamento.

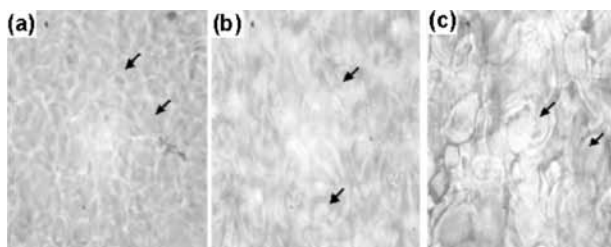


Figura 3: Micrografias de biofilme elaborados: (a) e (b) apresentam 100% de amido do fruto-do-lobo (0% de amido do lírio-do-brejo) com 5% de glicerol (Aumento: 400x); (c) 100% de amido de lírio-do-brejo (0% de amido do fruto-do-lobo) a 10% de glicerol (Aumento: 1000x).

Os resultados da espessura, solubilidade e permeabilidade dos filmes se encontram na Tabela 2, e na Tabela 3 mostra à análise de variância adotada para ver as diferenças entre as médias devido a os efeitos dos

tratamentos aplicados. Nesta Tabela 3 se constatou que para as variáveis ϵ e S, houve uma interação entre os fatores AFL x G ($p < 0,05$), indicando que a variação de ϵ e S depende do efeito sinérgico das porcentagens de amido de fruto-de-lobo e do plastificante. A variável Pva depende isoladamente da porcentagem de glicerol e da porcentagem de amido, respectivamente ($p < 0,05$).

A espessura foi variada nos filmes, decorrente do processo de elaboração (casting), onde os filmes são secos em suportes, gerando filmes não homogêneos de espessuras diferentes dependendo da massa aplicada^{18,19,20}. Verificou-se que a concentração de G foi quem exerceu mais efeito na espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes, aumentando essas propriedades com o aumento da concentração deste plastificante, concordando com outros autores^{21,22,23,24}. Estima-se que essa relação é em decorrência do caráter higroscópico do G, em função dos seus grupamentos hidroxilas que formam ligações de hidrogênio com a água²¹. Acreditava-se que as fontes amiláceas oriundas de plantas diferentes iam interferir muito nas propriedades dos filmes, porém observou-se que a concentração de G foi quem surtiu maior efeito (Tabela 2). O filme de maior espessura foi o E₂₂ com 0,208 mm, e o de menor espessura foi o E₅ com 0,076 mm, enquanto o primeiro possuía 20% de G, este último tinha 0% de G. Na

solubilidade em água, os resultados foram semelhantes: a maior solubilidade foi para o E₂₁ (62,76%) com 20% de G, e menor solubilidade foi para o E₁ (10,70%) com 0% de G. Na permeabilidade ao vapor de água, o maior valor (2.09 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹) foi para o E₂₅ com 20% de G e o

menor valor (0.018 g mm m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹) foi para o E₁.

Nas propriedades mecânicas, foram analisados três filmes biodegradáveis: E₈, E₁₈ e E₂₃, escolhidos aleatoriamente considerando-os de menor, média e maior permeabilidade ao vapor de água, respectivamente.

Tabela 2: Matriz do planejamento e resultados experimentais da espessura, solubilidade e permeabilidade obtidos dos filmes biodegradáveis em função da concentração de glicerol e amido do fruto-do-lobo (AFL)*.

Fatores			Respostas (variáveis dependentes)		
Ensaio	Glicerol (%)	AFL ¹ (%)	Espessura ± EPM (mm)	Solubilidade ± EPM (%)	P _{VA} ² ± EPM
E ₁	0	0	0,095 ± 0,001	10,699 ± 0,116	0,028 ± 0,005
E ₂	0	25	0,089 ± 0,007	12,600 ± 0,105	0,085 ± 0,005
E ₃	0	50	0,088 ± 0,003	32,437 ± 3,307	0,139 ± 0,005
E ₄	0	75	0,083 ± 0,001	31,095 ± 0,362	0,104 ± 0,006
E ₅	0	100	0,076 ± 0,001	10,702 ± 1,745	0,049 ± 0,001
E ₆	5	0	0,082 ± 0,003	19,540 ± 0,257	0,057 ± 0,005
E ₇	5	25	0,117 ± 0,003	18,458 ± 0,403	0,087 ± 0,005
E ₈	5	50	0,139 ± 0,002	25,536 ± 0,873	0,043 ± 0,006
E ₉	5	75	0,110 ± 0,002	14,482 ± 2,104	0,063 ± 0,005
E ₁₀	5	100	0,145 ± 0,002	26,957 ± 2,873	0,038 ± 0,005
E ₁₁	10	0	0,152 ± 0,004	31,344 ± 0,667	0,231 ± 0,050
E ₁₂	10	25	0,151 ± 0,002	29,087 ± 0,194	0,183 ± 0,010
E ₁₃	10	50	0,143 ± 0,002	36,576 ± 0,646	0,019 ± 0,005
E ₁₄	10	75	0,178 ± 0,002	45,415 ± 0,605	0,032 ± 0,005
E ₁₅	10	100	0,152 ± 0,004	28,619 ± 1,379	0,038 ± 0,005
E ₁₆	15	0	0,113 ± 0,003	46,424 ± 0,523	0,151 ± 0,051
E ₁₇	15	25	0,152 ± 0,003	45,878 ± 0,393	0,097 ± 0,005
E ₁₈	15	50	0,131 ± 0,003	32,119 ± 0,118	0,794 ± 0,050
E ₁₉	15	75	0,132 ± 0,011	25,019 ± 1,201	0,038 ± 0,011
E ₂₀	15	100	0,100 ± 0,001	32,040 ± 3,205	0,044 ± 0,006
E ₂₁	20	0	0,158 ± 0,003	62,758 ± 0,357	1,583 ± 0,031
E ₂₂	20	25	0,208 ± 0,003	47,168 ± 1,311	0,056 ± 0,009
E ₂₃	20	50	0,149 ± 0,005	53,894 ± 1,657	1,263 ± 0,029
E ₂₄	20	75	0,142 ± 0,004	38,255 ± 2,147	0,101 ± 0,009
E ₂₅	20	100	0,150 ± 0,006	32,737 ± 0,302	2,093 ± 0,053

* Média de três repetições.

1 Amido de fruto-do-lobo.

2 PVA = permeabilidade ao vapor de água (g m m⁻² h⁻¹ kPa⁻¹).

EPM = Erro padrão da média.

Observou-se que houve uma diminuição da tensão, de 21,513 MPa no E_8 (5% de G) para 0,995 MPa no E_{23} (20 % de G), e aumento da deformação com o aumento de G: 2.995% no E_8 para 19,205% no E_{23} , o que pode ser explicado pela adição de G, pois quanto mais G mais maleável e flexível se tornaram os filmes, assim apresentavam maior deformação e menor tensão para rompê-los (Tabela 4).

Tabela 3: Resumo da análise de variância aplicada à espessura (ϵ), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água (P_{va}) dos filmes biodegradáveis de mistura de amidos extraídos do fruto-do-lobo e dos rizomas do lírio-do-brejo e glicerol.

Fator	ϵ		S		P_{va}	
	QM	F	QM	F	QM	F
AFL	0,000	4×10^{-4} n.s.	368,306	6,814**	2×10^{-3}	0,010**
AFL ²	0,012	23,223**	180,768	3,344**	0,302	1,755**
G	0,131	300,735**	7.394,821	136,8027**	4,147	24,080**
G ²	0,012	28,118**	56,028	1,037**	2,134	12,393**
AFL x G	0,002	7,657**	1.662,331	30,753**	0,062	0,361**
R ²	0,096		0,070		0,041	

QM – médias dos quadrados

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** = significativo ao nível de 1% de probabilidade.

n.s. = Não-significativo.

Aqueles que possuíam baixa concentração de G eram mais secos e não flexível, por isso, requeria uma alta tensão para rompê-los e apresentavam baixa deformação. (Figura 4).

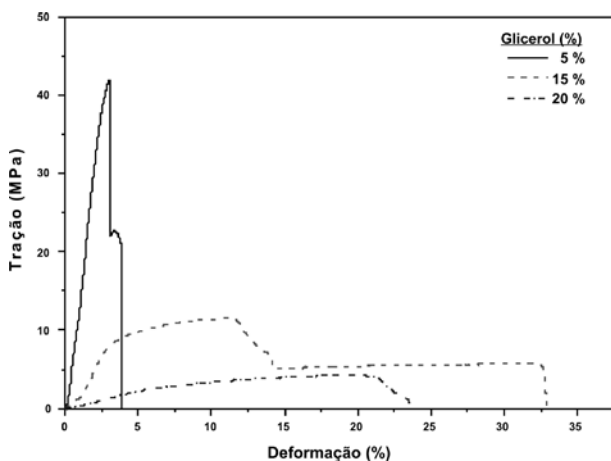


Figura 4: Relação entre tração e deformação.

Tabela 4: Resultados dos testes mecânicos.

Tratamentos	Espessura média (mm)	Tensão (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)	Força máxima (N)	Distância ruptura (mm)
E_8 * 5% de G	0,077	21,513	2,995	14,684	48,434	1,198
E_{18} * 15% de G	0,0989	0,541	31,678	1,265	17,495	12,671
E_{23} * 20% de G	0,1092	0,995	19,205	2,822	7,034	7,682

* Equivale aos filmes elaborados com 50% de AFL e 50% de ALB.

CONCLUSÃO

O ALB e o AFL é uma boa fonte amilácea, já que apresentaram mais de 99% de amido. Os grânulos dos amidos analisados possuem formatos diferentes.

O AFL atingiu primeiro o pico de viscosidade, porém o ALB foi quem apresentou maior tendência a retrogradação, pois possui maior teor de amilose.

Em relação às características dos filmes biodegradáveis, observou-se, em geral, uma boa transparência dos mesmos e nas micrografias a presença de “fantasmas” decorrentes da gelatinização incompleta dos amidos usados.

A espessura foi variada nos filmes, decorrente do processo de elaboração (casting) e da concentração crescente de G. Verificou-se que a concentração de G foi quem exerceu mais efeito no teor de água, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água dos filmes, aumentando essas propriedades com o aumento da concentração deste plastificante. Estima-se que essa relação é em decorrência do caráter higroscópico do G.

Nas propriedades mecânicas, aqueles que possuíam baixa concentração de G eram mais secos e não flexível, por isso, requeria uma alta tensão para rompê-los.

Estas características dos filmes sugere a aplicação destes materiais como coberturas comestíveis ou como cápsulas de medicamentos que precisam desintegrar totalmente ao entrar em contato com a água.

BIBLIOGRAFIA

- Huang, S. J.; *J. Mat. Sci. - Pure Appl. Chem*, A. **1995**, 32, 493.
- Róz, A. L.; Giesse, R.; *Polímeros: Ciên. e Tec.*, **2003**, 13, (4).
- Olabarrieta, I. *Tesis de Doutorado*. Royal Institute of Technology, Sweden, **2005**.
- Association of Official Agricultural Chemists. Official

- methods of analysis of the association of official agriculture chemists. 17th ed. Washington: AOAC, **2000**. 1094 p.
5. Williams, P.C., Kuzina, F.D., Hlynka, I.; *Cereal Chemistry*. **1970**, *47*.
 6. Vigneau, E.; Loisel, C.; Devaux, M.F.; Cantoni, P. *Powder Technol.* **2000**, *107* (3), 243.
 7. Ascheri, D.P.R.; Andrade, C.T.; Carvalho, C.W.P.; Ascheri, J.L.R. *B. CEPPA*, **2006**, *24* (1), p.115.
 8. Yang, L.; Paulson, A. T.; *Food Research Intern.* **2000**, *33* (7), 563.
 9. Gontard, N.; Duchez, C.; CUQ, J. L.; Guilbert, S.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **1994**, *29* (1), 39.
 10. Sousa, S. M. A.; *Tese Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2001**.
 11. Gontard, N.; Guilbert, S.; Cuq, J.L.; *J. Food Sci.* **1992**, *57* (1), 190.
 12. Lunet, N.; Severo, M.; Barros, H.; *Arquimed.* **2006**, *20*, (1/2).
 13. Reyes, F. G. R. et.al.; *Starch/stärke* **1982**, *34* (2), 40.
 14. Hoover, R.; *Carbohydr. Polym.* **2001**, *45* (3), 253.
 15. Hoover, R.; Sinnott, A. W.; Perera, C.; *Starch/stärke.* **1998**, *50*, 456.
 16. Leonel, M.; Sarmento, S.B.S.; Cereda, M.P. *Brazilian J. of Food Technol.* **2002**, *5*, 151.
 17. Meuser, F.; Wittig, J.; Huster, H.; Oelde, W.; *Starch/Stärke.* **1989**, *41* (4), 225.
 18. Monterrey-Quintero, E. S.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil. **1998**.
 19. Sobral, P. J. A.; *Tese de Livre docência*. Universidade de São Paulo, Brasil, **2000**.
 20. Mali, S. *Tese de Doutorado*, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, **2002**.
 21. Monterrey, E. S.; Sobral, P. J. A.; *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **1999**, *19* (2).
 22. Mali, S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Londrina, Brasil, **2002**.
 23. Bertan; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2003**.
 24. Park, H. J.; Chinnan, M.; *Journal of Food Engeneering.* **1995**, *25* (4), 497.

Rejane D. P. Mota^{*1}, Diego P. R. Ascheri² & José Luis R. Ascheri³

¹ Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Anápolis/GO. CP 355, CEP: 75113-630, Brasil.

² Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás, Anápolis/GO. CEP: 75001-970, Brasil.

³ Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av. das Américas 29501, Rio de Janeiro, CEP 23020-470. Brasil.

* Email: rejane.senai@sistemafieg.org.br.

Utilização de Polímero Reciclável como Peça de Transmissão de Carga

Paulo M. F. Viana, Lara C. B. de Oliveira & Mário S. J. dos Santos

A utilização de materiais recicláveis na Engenharia tem sido crescente, principalmente nos últimos anos. Diversos produtos como pisos, blocos e revestimentos têm sido utilizados como materiais reciclados por serem de fácil aplicação, resistentes, econômicos e ambientalmente sustentáveis. Este trabalho objetiva verificar a possibilidade de utilização de materiais recicláveis de Polietileno de Alta Densidade - PEAD como peças de transmissão de carga, tais como vigas baldrame e blocos. Para tanto, foram realizados ensaios de resistência no laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Goiás onde foi verificada a performance da aplicação.

Palavras-chave: *reciclagem; PEAD; materiais alternativos.*

The use of recyclable materials in engineering has been growing, especially in recent years. Various products such as tiles, blocks and coatings have been utilized like recycled materials because they are easy to use, durable, economical and environmentally sustainable. This paper aims to verify the use of recyclable materials from the Polyethylene - high density - HDPE in structures such as beams and blocks. Thus were performed tests in the Civil Engineering Laboratory of the University of State of Goiás where was verified the performance of the application.

Keywords: *recycling; HDPE; alternative materials.*

Introdução

O consumo crescente de bens não duráveis e a concentração das populações nos centros urbanos alavancaram a problemática da disposição final dos resíduos sólidos. Segundo dados do IBGE¹ a produção de Resíduos Sólidos Urbanos – RSU^{2,3} no Brasil supera 170 mil toneladas/dia, sendo: 47% destinada a aterros sanitários, 23,3% aterros controlados, 30,5% em lixões e 0,4% selecionados em triagem e 0,1% incinerados. Cerca de 60% dos municípios brasileiros ainda dispõem os RSU em lixões. A problemática é intensificada caso se considere a taxa de reciclagem dos produtos dos RSU, que na maioria dos casos, não supera 15%⁴. A Figura 1 apresenta a distribuição em pesos percentuais dos resíduos sólidos urbanos no Brasil.

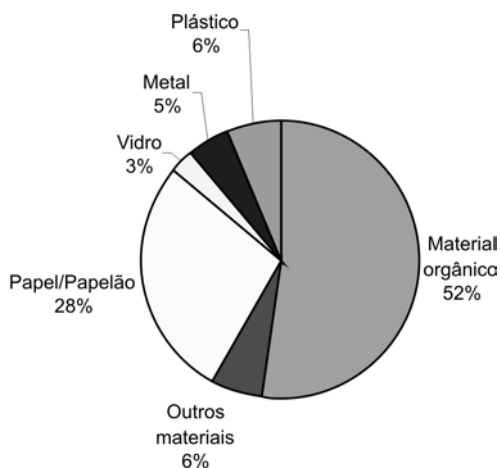


Figura 1: Distribuição dos materiais que compõem o resíduo sólido urbano brasileiro⁵.

Considerando os plásticos, o Brasil recicla cerca de 20% de todo o material (aproximadamente 2,2 milhões de toneladas/ano de material reciclado). Destes, 7% representam a quantidade reciclada no Centro-Oeste⁶. Segundo Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos - ABREMPLAST 60% deste material provém de resíduos industriais e 40% do lixo urbano.

Apesar da porcentagem dos plásticos parecer pequena (6% do resíduo sólido urbano brasileiro) deve-se considerar que este material ocupa grandes volumes em aterros, o que pode contribuir para contaminar o solo e liberar gases poluentes quando incinerados. É de extrema

importância o processo de reciclagem. Neste contexto, qualquer contribuição no sentido de apresentar soluções de emprego ao material reciclado será muito bem-vinda.

Os materiais denominados plásticos são artefatos de resinas sintéticas produzidas a partir de matérias-primas de origem natural, como o petróleo, o gás natural, o carvão ou o sal comum. Apesar da grande produção de “plásticos”, estes consomem menos de 4% do petróleo produzido comercialmente. Os plásticos são constituídos de macromoléculas denominadas polímeros que dependendo da sua composição (monômeros) apresentam diferentes propriedades físicas e químicas. A estrutura polimérica depende do método de polimerização empregado^{7,8}.

Nos RSU os plásticos mais frequentes são: o Polietileno – de alta densidade (PEAD) ou de baixa densidade (PEBD) – com 37% e o PET (polietileno tereftalato) com 21%. Outros polímeros, como o PVC (policloreto de vinila), o PP (polipropileno) e o PS (poliestireno) também figuram entre os resíduos. A Figura 2 apresenta a distribuição média dos plásticos encontrados no volume total de resíduo disposto no Brasil.

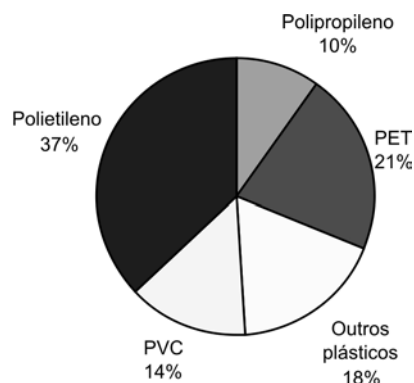


Figura 2: Distribuição média dos plásticos encontrados no volume total de resíduo disposto⁹.

Há certo receio quanto à qualidade técnica dos materiais reciclados porque algumas propriedades podem ser alteradas nos sucessivos ciclos de vida a que estão submetidos. A tendência, então, é empregar tais materiais em produtos de utilização menos nobre. Porém, é importante salientar que o vidro, o alumínio e alguns plásticos mantêm suas características praticamente inalteradas ao serem reciclados¹⁰.

Este trabalho apresenta um estudo relativo à utilização de material reciclado de Polietileno de Alta Densidade – PEAD como peças de transmissão de carga (elementos estruturais isolados) utilizados em fundações tais como: vigas baldrames e blocos. Para tanto, foram confeccionados corpos de prova a partir de material produto da reciclagem mecânica seguindo as etapas de: moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação⁹. O principal objetivo foi de verificar a resistência à tração, compressão e flexão das peças, bem como a deformação lenta (fluência) de modo que fosse avaliada a performance do material alternativo como elemento transmissor de carga.

Metodologia

A metodologia empregada neste trabalho consiste na montagem, execução, registro/coleta e interpretação de dados de ensaios de compressão¹¹, tração¹², tração na flexão¹³ e deformação lenta realizados no laboratório de Engenharia da Universidade Estadual de Anápolis – UEG/UnUCET. Para tanto, utilizou-se dos seguintes materiais: corpo de prova de PEAD-C com inclusões de PEBD, PVC, PET e PP em porcentagens aleatórias (onde: C = Compostos com porcentagem > 50% de PEAD), prensa universal, pórtico de aplicação de cargas, sistema de registro de leituras baseado no método fotográfico de leitura das deformações do CP. A Figura 3 apresenta o esquema típico dos ensaios realizados.

OS CORPOS DE PROVA - MATERIAL RECICLADO

Estudos realizados com CPs de plásticos reciclados (plásticos compostos pela mistura de PEBD, PEAD, PP e PS) originaram materiais com propriedades semelhantes ao PEAD¹⁴, com vantagem de serem mais resistentes à flexão. A temperatura de injeção não influencia significativamente nas propriedades mecânicas avaliadas na faixa de 180 a 190°C e que na temperatura de 200°C já há indícios de degradação do material. Portanto, os plásticos obtidos de artefatos descartáveis, potencialmente recicláveis, resultam em um material leve, resistente e de baixo custo, podendo competir com os termoplásticos virgens em diversas aplicações^{7,14}.

Baseado nestas premissas foram moldados corpos-de-prova com material reciclado de PEAD-C. Para os ensaios de compressão e tração foram utilizados CPs de 70mm de diâmetro 140 mm de altura, para os ensaios de flexão CPs de 150x150x150mm e Fluência de 200,72mm de comprimento, 51,47mm de largura, 99,60mm de altura.

O PEAD é um termoplástico, com utilização, em material hospitalar, lacres de embalagens e recipientes para embalagens de produtos de limpeza⁷. A Figura 4 apresenta a sua estrutura molecular que permanece estável durante o processo de reciclagem. A Figura 5 apresenta corpos de prova típicos utilizados nos ensaios de resistência a tração e compressão.

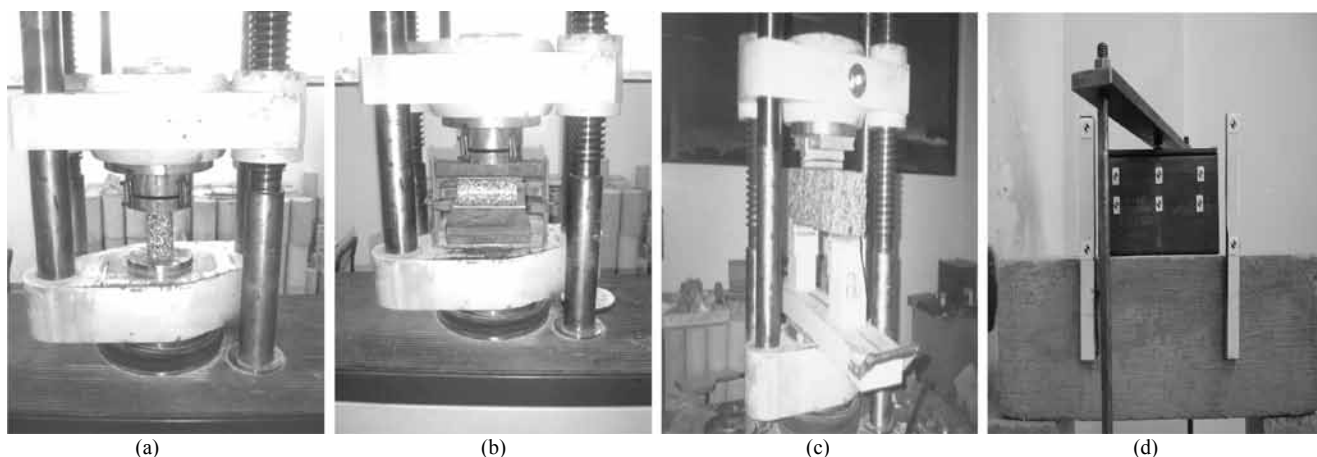


Figura 3: Ensaios realizados: (a) Compressão simples, (b) Tração, (c) Flexão e (d) Deformação lenta.

armadura caso o esforço de tração esperado seja inferior ao disponível na peça. O tipo de ruptura apresentado é idêntico ao obtido em peças de concreto.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de resistência à tração

Identificação (na sequência dos ensaios)	Idade do CP	Resistência à tração (MPa)	Resistência típica do concreto para peças de fundação (MPa)
CP - 05	06 dias	3,06	1,5-2,0
CP - 06	06 dias	3,37	1,5-2,0
CP - 08	13 dias	3,60	1,5-2,0
CP - 02	18 dias	4,11	1,5-2,0
CP - 09	27 dias	3,41	1,5-2,0
CP - 10	27 dias	3,75	1,5-2,0
CP - 03	29 dias	3,97	1,5-2,0
CP - 04	29 dias	4,15	1,5-2,0

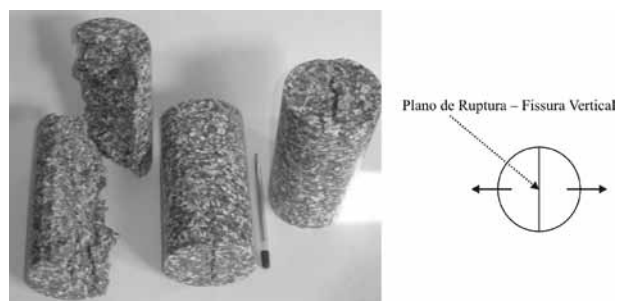


Figura 7: Tipo de Ruptura característica: Fissura vertical devido compressão diametral.

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

A Tabela 3 apresenta o resultado do ensaio de resistência à tração na flexão¹³ em corpo-de-prova prismático. A Figura 8 apresenta a forma de ruptura dos corpos de prova.

Tabela 3: Resultado do ensaio de resistência à tração na flexão.

Identificação (na sequência dos ensaios)	Resistência à tração (Mpa)	Resistência típica do concreto para peças de fundação (Mpa)
CP - 01	4,50 Mpa	1,5 - 2,0

O resultado apresentado na tabela 3 confirma que o valor a tração das peças de PEAD-C são superiores aos valores do concreto, entretanto, como não foram realizados ensaios suficientes serão considerados somente os resultados dos ensaios em corpos cilíndricos.

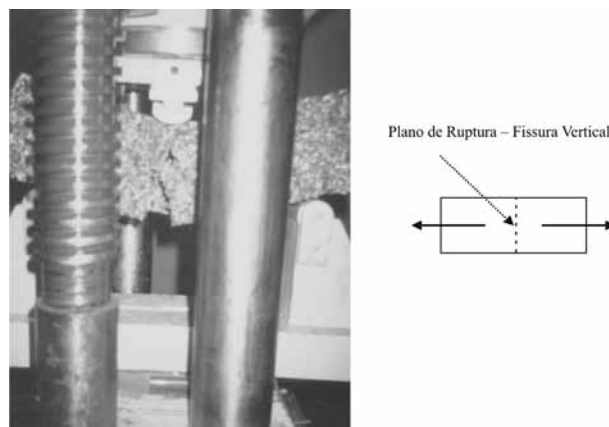


Figura 8: Tipo de Ruptura característica: Fissura vertical devido compressão.

MÓDULO DE ELASTICIDADE DO MATERIAL

Uma propriedade importante nos elementos transmissores de carga é o Módulo de Elasticidade - E. Para tanto, foram realizados ensaios adicionais para a determinação do EPEAD-C. A determinação do módulo de deformação estática, à compressão axial simples, foi realizada em corpos-de-prova moldados de forma cilíndrica¹⁸. Os resultados obtidos para EPEAD-C a compressão foram de aproximadamente 0,6 Gpa. O valor obtido para EPEAD-C corresponde cerca de 2,4% do valor do Econcreto ≈ 25 GPa. Considerando a aplicação do material alternativo como elemento transmissor de carga devem-se considerar estudos adicionais, principalmente em relação à fluência do material quando submetido a solicitações típicas de obra.

DEFORMAÇÕES LENTAS - FLUÊNCIA

Para realizar o ensaio de fluência foi moldado um corpo de prova de uma peça de PEAD-C. O CP foi devidamente instalado sobre um sistema de aplicação de cargas, conforme Figura 9.

O sistema de aplicação de cargas constitui-se de um pórtico de aço rígido com esfera centralizadora e com capacidade de aplicar um carregamento concentrado de até 1,2 kN. Para simular a carga estática de uma parede foi utilizado um carregamento concentrado de 0,6 kN distribuído sobre uma área de 100 cm² ($\sigma = 60$ kPa).

Para registrar as deformações da peça foi utilizado o método fotográfico¹⁵. Este método vem sendo utilizado

em diversos trabalhos¹⁶. Neste modelo de leitura, inicialmente conhece-se a posição real de pontos que definem um plano (referência global). A amostra está contida dentro deste plano. Mediante referências, pode-se conhecer a posição real de qualquer ponto presente numa imagem a ser trabalhada através de um fator de escala obtido de um sistema de equações escrito em função das coordenadas locais dos pontos de leitura medidas na foto e das coordenadas dos marcos de referência do sistema global¹⁶. Pode-se utilizar um programa associado em planilha eletrônica para obter os resultados das deformações obtidas por meio do registro fotográfico¹⁶.

Para realizar os ensaios, inicialmente aplicou-se o carregamento tendo com referencia a leitura padrão sem carregamento. As leituras foram registradas durante 4 meses mediante fotografia digitalizada. Foram instalados 6 (seis) pontos de leitura lateral (a,b,c,d,e e f) e 4 (quatro) de leitura frontal (a,b,c e d).

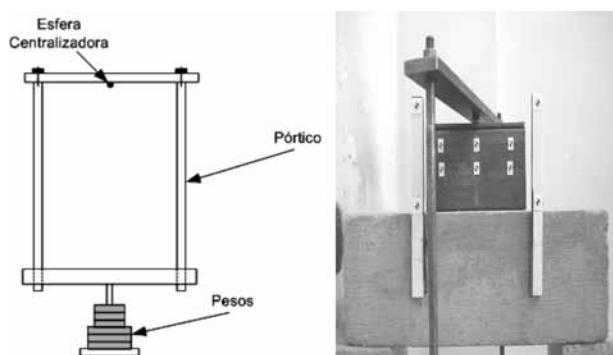


Figura 9: Sistema de aplicação de cargas.

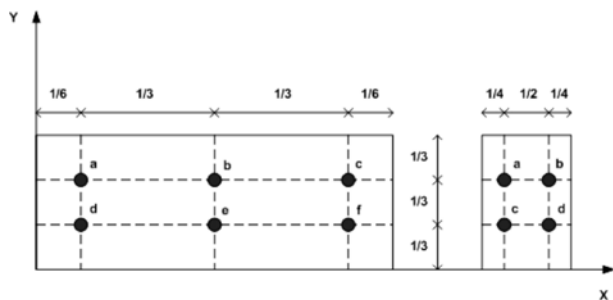


Figura 10: Pontos de leitura: (a) Seção lateral e (b) Seção frontal

Na seção lateral, o ponto a refere-se ao canto superior esquerdo do corpo de prova e o f ao canto inferior direito. A Figura 11 apresenta a deformação vertical média dos

pontos em relação ao plano horizontal (eixo X) do corpo de prova – vista lateral.

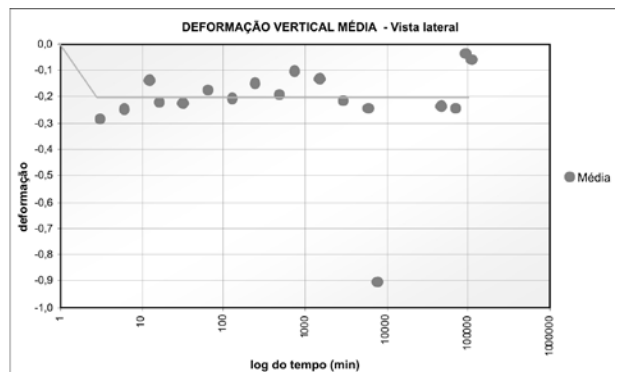


Figura 11: Deformação vertical média dos pontos em relação ao plano horizontal do corpo de prova – vista lateral.

Pode-se observar na Figura 11 que a deformação vertical máxima média foi da ordem de 0,2 para a maioria dos pontos. O ponto próximo à leitura de 10.000 min constituiu-se provavelmente como um erro de leitura. Considerando que a leitura das deformações $\frac{\Delta y}{y}$ praticamente não variou pode-se concluir que o y do corpo de prova não apresentou fluência nesta direção, considerando o carregamento aplicado. A Figura 12 apresenta a deformação vertical média dos pontos em relação ao plano horizontal do corpo de prova – vista frontal.

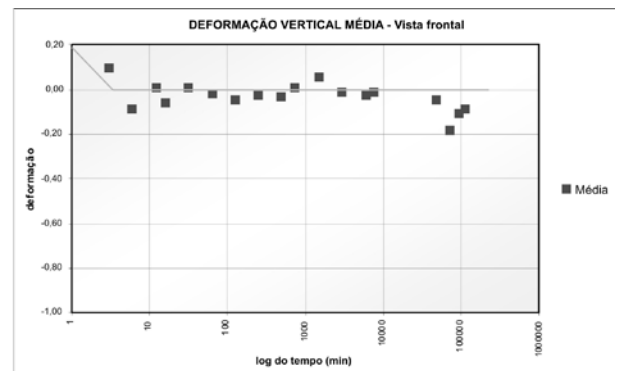


Figura 12: Deformação vertical média dos pontos em relação ao plano horizontal do corpo de prova – vista frontal

Pode-se observar na Figura 12 que praticamente não ocorreu deformação vertical frontal para a maioria dos pontos. Pode-se concluir que o corpo de prova não apresentou fluência nesta direção, considerando o

carregamento aplicado.

De fato, considerando o comportamento rígido do material, a faixa de carregamento utilizado não mobilizou deformações significativas. Como exemplo, considerando um módulo de elasticidade de aproximadamente $E = 600$ Mpa (0,6 GPa) têm-se, para um carregamento de $\sigma = 60$ KPa uma deformação de $0,0001 \cong 0,0$ o que confere com os valores registros nos ensaios.

Conclusão

Considerando os resultados apresentados no artigo pode-se concluir que:

- a) Materiais reciclados de PEAD-C podem ser utilizados como peças de transmissão de carga, tais como vigas baldrame, blocos e estacas;
- b) A resistência à compressão dos corpos de provas ensaiados foi similar a resistência típica do concreto para aplicações em pequenas edificações;
- c) A resistência à tração dos corpos de provas ensaiados foi superior à resistência típica do concreto para aplicações em pequenas edificações;
- d) Para os carregamentos aplicados à peça de material de PEAD-C não apresentou fluência.

BIBLIOGRAFIA

1. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 23 fev. **2004**.
2. Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT/NBR 10004. *Resíduos sólidos – Classificação*, **2004**.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT/NBR 8849. *Apresentação de projetos de aterros controlados de resíduos sólidos urbanos*, **1985**.
4. Ambiente Brasil.; *Ambiente: resíduos*. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em: **25/08/2008**.
5. Anon, M.C.; *Curso Básico Intensivo de Plásticos (C.B.I.P)*. Jornal de Plásticos, Niterói, **1997**.
6. Compromisso Empresarial para Reciclagem – CEMPRE. Ficha Técnica – Plástico Rígido. Disponível em: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico_rigido.php Acesso em : **23/07/2007**.
7. Mano, E. B.; *Polímeros como Materiais de Engenharia*. Edgard Blucher: São Paulo, 1991;
8. Franchetti, S. M.; Marconato, L. C.; *Química Nova na Escola*. **2003**, 18, 4.
9. Wiebeck, H.; *Reciclagem Mecânica do PVC: Uma Oportunidade de Negócio*. USP: São Paulo, **1999**.
10. Bidone, F. R. A.; *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*, EESC/USP: São Carlos, 1999.
11. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT/NBR 5739. *Concreto – Ensaio de compressão de corpo-de-prova cilíndricos*, **2007**.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT/NBR 7222. *Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpo-de-prova cilíndricos*, **1994**.
13. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT/NBR 12142. *Concreto – Determinação da resistência à tração na flexão em corpo-de-prova prismáticos*, **1991**.
14. Caraschi, J. C.; Leão, A. L.; *Acta Scientiarum*. **2002**, 24 (6), 1599.
15. Bueno, B. S.; Thesis – University of Leeds, Leeds, **1987**.
16. Costanzi, M. A; Bueno, B. S; Barras, L. C. S, Zornberg, J.G.; *Revista Solos e Rochas*. **2003**, 26, (3), 12.
17. Gorni, A. A.; *Revista Plástico Industrial*, **2003** Disponível em: <www.gorni.eng.br/intropol.html>. Acesso em: 25/03/2005;
18. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT/NBR 7222. *Concreto – Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação*, **2008**.

Paulo M. F. Viana^{*1}, Lara C.
B. de Oliveira¹
e Mário S. J. dos Santos¹

¹ Curso de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Goiás
– UnUCET/UEG. Rodovia BR153, Arco Verde, 750001-970
Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: paulo.viana@ueg.br

Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Antônio S. N. Aguiar, Ademir J. Camargo & Solemar S. Oliveira

O método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello surgiu em 1985 e, desde então, inúmeros trabalhos tem sido desenvolvidos visando buscar uma melhor compreensão tanto da estrutura iônica quanto da estrutura eletrônica. Este método de dinâmica molecular une a dinâmica molecular clássica dos núcleos atômicos com o cálculo da estrutura eletrônica através da Teoria do Funcional Densidade (DFT). Neste artigo apresentaremos o modelo Ab initio de Car-Parrinello explorando os principais conceitos principais que compõem sua estrutura.

Palavras-chave: *dinâmica molecular; estrutura eletrônica; pseudopotencial.*

The method of molecular dynamics of Car-Parrinello emerged in 1985 and since then, numerous works have been developed to get a better understanding of both the ionic structure and the electronic structure. This method of molecular dynamics league the classical molecular dynamics of atomic nuclei with the calculation of the electronic structure through the Theory of Density Functional (DFT). This article present the model of Ab initio Car-Parrinello exploring the main concepts key that comprise its structure.

Keywords: *molecular dynamics, electronic structure; pseudo-potential.*

Introdução

A dinâmica molecular é um ramo da ciência que estuda o comportamento de um sistema de partículas dependente do tempo. A evolução temporal do conjunto destas partículas, em um determinado sistema, que interagem entre si, é seguida pela integração de sua equação de movimento com condições de contorno apropriadas para a geometria ou simetria deste sistema. As primeiras simulações de dinâmica molecular foram realizadas, em 1957, por Alder e Wainwright¹ com o intuito de estudar a reversibilidade de sistemas clássicos de muitas partículas governados por equações temporais reversíveis. A primeira aplicação em sistemas materiais foi realizada, em 1960, por Vineyard et al².

O objetivo da dinâmica molecular é prever a energia associada a uma dada conformação de uma molécula, de modo que as diferenças de energia entre duas ou mais conformações promovem o significado físico. Esta técnica gera informações sobre as posições e as velocidades atômicas e para se descrever o comportamento microscópico de um sistema a partir das leis da mecânica clássica, a dinâmica molecular exige uma descrição da energia potencial que rege o sistema em estudo, de modo que a qualidade dos resultados depende da precisão da descrição deste potencial. Os elementos essenciais para a execução de uma simulação de dinâmica molecular são:

1. a energia potencial para as partículas³, de onde as forças que regem o sistema podem ser calculadas; e
2. as equações de movimento que determinam a dinâmica das partículas; neste caso as leis de Newton são aplicadas seguindo as leis da mecânica clássica.

A dinâmica molecular consiste em calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema de muitos corpos através do conhecimento destas equações de movimento. Os algoritmos utilizados nos cálculos de uma simulação em dinâmica molecular consistem da solução numérica de tais equações, de forma a se obter as coordenadas e momentos conjugados em função do tempo do sistema em estudo, ou seja, a trajetória deste sistema. Uma vez obtida a trajetória do sistema as propriedades de equilíbrio e as grandezas dinâmicas podem ser calculadas em um código para a dinâmica molecular.

A dinâmica molecular utiliza as equações de movimento clássicas de Hamilton

$$\dot{p}_I = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_I} \quad e \quad \dot{R}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_I} \quad (1)$$

que levam às equações de movimento de Newton. Aqui, p_I e r_I são as coordenadas do momento e da posição do I -ésimo átomo no sistema. O Hamiltoniano clássico é definido como a soma da energia cinética e da energia potencial, como dado pela equação abaixo:

$$\mathcal{H}(p_I, R_I) = \sum_{I=1}^N \frac{p_I^2}{2M_I} + V(R_I) \quad (2)$$

A força sobre um átomo pode ser calculada pela lei de Newton como a derivada da energia em relação à mudança na posição do átomo,

$$F_I = m_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = -\nabla_I V(R_I) = -\frac{dV}{dR_I} \quad (3)$$

De forma equivalente, o movimento das partículas do sistema também pode ser descrito pela mecânica Lagrangiana de forma que a Lagrangiana é definida como a energia cinética menos a energia potencial,

$$\mathcal{L} = T - V \quad (4)$$

levando ao conjunto de equações de movimento Newtonianas para cada partícula I com massa m_I e coordenada cartesiana R_I .

O movimento de partículas como os elétrons não pode ser descrito pela mecânica Newtoniana, mas pelo contrário, deve ser descrito com mais precisão pelas equações de movimento mecânico-quânticas obtidas da equação de Schrödinger⁴ independente do tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5)$$

Aqui, o Hamiltoniano opera sobre a função de onda multieletrônica fornecendo a energia E . Porém, para sistemas contendo um número considerável de partículas, esta equação não pode ser resolvida analiticamente sem que sejam introduzidas aproximações no Hamiltoniano. O operador Hamiltoniano não-relativístico para um sistema contendo n elétrons e N núcleos é dado pela equação

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (6)$$

Nesta equação, os dois primeiros termos são, respectivamente, a energia cinética eletrônica e a energia cinética iônica, o terceiro termo é o potencial de repulsão elétron-elétron, o quarto termo é o potencial de repulsão núcleo-núcleo e o quinto termo é o potencial de atração elétron-núcleo. As aproximações ocorridas nesta equação são tomadas graças ao termo repulsivo elétron-elétron, $e^2/|r_i - r_j|$

Contudo, a combinação da dinâmica molecular clássica⁵ com o cálculo da estrutura eletrônica, ou seja, as forças internucleares obtidas a partir do cálculo da estrutura eletrônica resulta em um método de dinâmica molecular que, hoje, é conhecido como dinâmica molecular ab initio. Em 1985, Roberto Car e Michelle Parrinello⁶ apresentaram um novo método de dinâmica molecular que é capaz de alcançar os seguintes resultados:

- i. calcula as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica no estado-da-arte; e
- ii. realiza simulações em dinâmica molecular ab initio de forma a utilizar a mecânica clássica para descrever o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer⁴ para separar as coordenadas nuclear e eletrônica.

Em contraste com o método de dinâmica molecular clássica, em que as interações entre os átomos são parametrizadas com parâmetros ajustados aos dados experimentais, no método de dinâmica molecular de Car-Parrinello as interações são obtidas por primeiros princípios. Os cálculos de estrutura eletrônica são descritos na aproximação da densidade local⁷ do funcional densidade⁸ (LDA) de forma que as forças iônicas são determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações.

A LAGRANGIANA ESTENDIDA E AS EQUAÇÕES

A característica essencial aplicada ao método de dinâmica molecular de Car-Parrinello leva em conta o fato de que a energia total do sistema de íons e elétrons

interagentes é uma função da variável clássica $\{R_j\}$ para os íons e da variável quântica $\{\psi_i\}$ para os elétrons. Ao invés de considerar o movimento dos núcleos e a solução das equações para os elétrons à R_j fixo como problemas separados, a aproximação de Car-Parrinello considera estes como um problema unificado⁶. A conexão do tratamento clássico dos núcleos com o tratamento ab initio dos elétrons é dada a partir da formulação de uma Lagrangiana estendida de forma que a estrutura eletrônica é calculada auto-consistentemente permitindo às funções de onda eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente, uma vez que os elétrons são levados à superfície de Born-Oppenheimer, e realizam somente pequenas oscilações ao redor do estado fundamental. A equação que caracteriza a Lagrangiana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida para campos clássicos que representam a função de onda $\{\psi_i\}$:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \psi_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{i,j=1}^m \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (7)$$

onde μ é um parâmetro de massa fictícia relacionado aos graus de liberdade eletrônica, M_I é a massa iônica real, E_{KS} é o funcional energia de Kohn-Sham e Λ_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que garantem que as restrições de ortonormalidade

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (8)$$

sejam satisfeitas. A matriz Λ_{ij} é um Hermitiano se a Lagrangiana tem valores reais. A Lagrangiana do método de Car-Parrinello tem a propriedade de simetria que é invariante sobre as transformações unitárias dos orbitais no espaço dos estados ocupados. Isto é, sobre a transformação

$$\tilde{\psi}_i(t) = \sum_j U_{ij} \psi_j(t) \quad (9)$$

a Lagrangiana é invariante quando Λ se transforma de acordo com

$$\tilde{\Lambda} = U \Lambda U^\dagger \quad (10)$$

As equações de movimento do sistema dinâmico completo, isto é, a dinâmica eletrônica fictícia mais a dinâmica iônica real, são derivadas da Lagrangiana a partir das equações associativas de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_i}, \quad \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} \quad (11)$$

como em mecânica clássica, mas agora para as posições nucleares e orbitais. Podemos notar que $\psi^* = \langle \psi_i |$ e as restrições são holonômicas e estacionárias, e são completamente equivalentes às restrições rígidas da mecânica clássica. Estas restrições não atuam sobre o sistema e não ocorre dissipação devido sua presença. As equações de movimento genéricas de Car-Parrinello são estabelecidas sob as formas

$$M_i \ddot{R}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial R_i} E(\{\psi_i\}, \{R_i\}) = F_i \quad (12)$$

e

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(t)} E(\{\psi_i\}, \{R_i\}) + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(t)} \Lambda_{ij} (\langle \psi_j | \psi_k \rangle - \delta_{jk}) \quad (13)$$

A quantidade $\delta E / \delta \psi_i^*(r, t)$ pode ser escrita equivalentemente, conforme as idéias trazidas pela Teoria do Funcional Densidade^{7,8}, como

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(r, t)} = -f_i \hat{h}^{KS} \psi_i(r, t) \quad (14)$$

onde \hat{h}^{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham dado pela equação

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \varepsilon(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon}{d\rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (15)$$

As restrições de ortonormalidade garantem que o movimento eletrônico seja forçado para a hipersuperfície de forma que as funções de onda nos levam às “restrições de força” nas equações de movimento⁹.

As equações de movimento de Car-Parrinello apresentam energia conservada

$$\varepsilon_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (16)$$

e a energia física do sistema é dada por

$$\varepsilon_{fis} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] \quad (17)$$

onde equivale à energia conservada menos a energia cinética eletrônica.

A dinâmica molecular de Car-Parrinello tem-se tornado, atualmente, uma das maiores aproximações computacionais no estudo de sistemas cujas propriedades são determinadas pelos efeitos não triviais da superfície eletrônica no estado fundamental que não pode ser descrito por um potencial empírico. Este método fornece um algoritmo que é muito eficiente do ponto de vista computacional porque a atualização dos graus de liberdade eletrônicos para cada configuração iônica não envolve minimização explícita do funcional densidade eletrônica, o qual é baseado nas idéias do recozimento simulado¹⁰.

A APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL COM ONDAS PLANAS

O método de Car-Parrinello foi aplicado originalmente usando conjuntos de base de ondas planas^{6,12,13}, empregando-se condições de contorno periódicas em conjunção com os pseudopotenciais. Desta forma, os orbitais, $\{\psi_i(r)\}$, se tornam funções de Bloch, $\{\psi_{ik}(r)\}$, onde k prova a primeira zona de Brioullin. O teorema de Bloch afirma que em um sistema periódico cada função de onda eletrônica pode ser escrita como o produto de uma cela parte periódica e parte como onda¹¹. O teorema de Bloch afirma, ainda, que as funções de onda eletrônica para cada ponto k pode ser expandido em termos de um conjunto de base de ondas planas discretas de forma

que, em princípio, um conjunto de base de ondas planas infinito é requerido para expandir as funções de onda eletrônica. Contudo, cada função de onda eletrônica pode ser expandida como a soma de ondas planas¹⁴

$$\psi_{ik}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k+g).r} \sum_g c_g^{i(k+g)} e^{ig.r}, \quad (18)$$

onde c_g^{ik} é um conjunto de coeficientes de expansão, Ω é o volume do sistema, $g=2\pi h^{-1}\hat{g}$ é um vetor da rede recíproca, h é a matriz da cela cujas colunas são os vetores da cela e \hat{g} é um vetor de integração.

Existem muitas vantagens de tais conjuntos de base. Eles apresentam uma formulação matemática particularmente simples e são independentes das posições iônicas, o que previne termos indesejáveis de Pulay que aparecem nos cálculos das forças iônicas graças à descrição uniforme da simulação da cela, enquanto que o teorema de Hellman-Feynmann⁴ pode ser aplicado diretamente no cálculo das forças atômicas. As ondas planas permitem facilmente o uso das transformadas de Fourier para transferir quantidades do espaço real para o espaço de Fourier e vice-versa e possibilitam o teste da precisão dos resultados pela definição da mais alta energia cinética das ondas planas no conjunto de base graças a uma energia de corte. Assim, o único caminho para melhorar a qualidade das bases é aumentar a energia de corte, E_{cut} , ou seja, aumentar o tamanho do vetor $|g|$ que é incluído na expansão finita. As ondas planas são deslocalizadas no espaço e não são influenciadas por nenhum outro átomo em particular e não “protegem” os mesmos, ou seja, a região do espaço é tratada igualmente de modo que não ocorre a necessidade de se fazer uma correção nos cálculos para uma sobreposição no erro do conjunto de base.

Quando as ondas planas são usadas como um conjunto de base para as funções de onda eletrônica, as equações de Kohn-Sham assumem uma forma particularmente simples. A substituição da equação 18 na equação de Kohn-Sham

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (19)$$

e, em seguida, integrando sobre r , chega-se à equação

secular

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G-G') + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') \right] C_{I,k+G} = \varepsilon_i C_{I,k+G}. \quad (20)$$

Nesta forma, a energia cinética é diagonal e as variações dos potenciais são descritas em termos de suas Transformadas de Fourier. A solução da equação 20 prossegue pela diagonalização de um Hamiltoniano matrix cujos elementos da matrix $H_{k+G,k+G}$ são dados pelos termos apresentados no colchete da equação acima. O tamanho da matrix é determinado pela escolha da energia de corte ($(\hbar^2/2m)|k+g|^2$) e será intratavelmente grande para sistemas que contenham tanto elétrons de valência quanto elétrons de caroço. Este é um problema sério, mas que pode ser superado pelo uso da aproximação dos pseudopotenciais.

Embora as funções de onda eletrônicas possam ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, um conjunto de base de ondas planas é usualmente muito pouco adequado para descrever a expansão das funções de onda eletrônicas devido ao grande número de ondas planas necessárias para expandir os orbitais do caroço e seguir a rápida oscilação das funções de onda dos elétrons de valência na região do caroço. Para tal, seria necessário um conjunto de base de ondas planas extremamente grande para realizar um cálculo de todos os elétrons contidos em um átomo e um vasto tempo computacional para calcular as funções de onda eletrônicas nestas condições. A aproximação do pseudopotencial permite a expansão das funções de onda eletrônica usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas. Estes pseudopotenciais substituem os potenciais de Coulomb da interação elétron-núcleo em um sistema e com a introdução destes, podem ser alcançados dois objetivos:

- i. os elétrons do caroço são removidos dos cálculos;
- ii. as funções de onda de valência reais são substituídas por pseudo-funções de onda.

Com a remoção dos elétrons do caroço, o forte potencial iônico é substituído por um pseudopotencial fraco que atua sobre as pseudo-funções de onda. As funções de onda de valência oscilam rapidamente na região ocupada pelos elétrons do caroço devido ao

forte potencial nesta região. Estas oscilações mantêm a ortogonalidade entre as funções de onda do caroço e as funções de onda de valência, que é exigida pelo princípio da exclusão. O pseudopotencial é construído de modo que suas propriedades de espalhamento ou mudanças de fase para as pseudo funções de onda são idênticas às propriedades de espalhamento dos íons e dos elétrons do caroço para as funções de onda de valência, mas de tal modo que as pseudo funções de onda não apresentam nós radiais na região do caroço.

A contribuição dos elétrons do caroço para a ligação química é desprezada, mas sua contribuição, contudo, está na energia total do sistema. Assim, a remoção dos elétrons do caroço dos cálculos significa que a diferença da energia total entre as configurações iônicas podem ser tomadas entre números muito menores de modo que a demanda no cálculo da energia total será muito menor em relação ao cálculo de todos os elétrons. Por outro lado, a pseudo-função de onda não contém nós na região interna do caroço e compete diretamente com a função de onda de todos os elétrons fora do caroço. Esta pseudo-função de onda pode ser expandida usando um número muito pequeno de estados de base de ondas planas.

No esquema do pseudopotencial, a pseudo-função de onda compete com a função de onda de todos os elétrons além de um raio de corte que define a região do caroço. Nesta região, a pseudo-função de onda não tem nós e é relacionada à função de onda de todos os elétrons pela condição norma-conservada que assegura que ambas as funções de onda carregam a mesma carga. Várias melhorias foram propostas^{15,16,17,18} com a finalidade de reduzir a energia de corte, contudo, a energia de corte necessária para descrever os orbitais de valência localizados dos elementos da primeira linha ou os metais de transição é ainda muito grande para permitir simulações de dinâmica molecular de sistemas estendidos.

A primeira vantagem da aproximação do caroço-congelado é que menos elétrons são tratados e menos auto-estados das equações de Kohn-Sham são calculados. A segunda vantagem é que a escala da energia total é reduzida quando os elétrons do caroço são removidos do cálculo que é realizado para obter a diferença de energia entre as configurações numericamente estáveis. Uma outra vantagem dos pseudopotenciais é que os efeitos relativísticos podem ser incorporados facilmente no

potencial embora tratando os elétrons de valência não-relativisticamente.

Na versão original do método de Car-Parrinello, os pseudopotenciais de norma-conservada^{19,20} foram usados em sua forma completamente separável²¹ e, em 1993, Laasonen et. al.²² implementaram os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt²³ na estrutura do método de Car-Parrinello. Desta forma, a energia total, descrita pelas funções de onda é dada por

$$E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = \sum_i \langle \psi_i | -\nabla^2 + V_{NL} | \psi_i \rangle + \quad (21)$$

$$\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\{\mathbf{R}_I\}]$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica e é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \left[|\psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\mathbf{r}) \langle \psi_i | \beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l | \psi_i \rangle \right] \quad (22)$$

E_{xc} é a energia de correlação e troca, $U[\{\mathbf{R}_I\}]$ é a energia de interação íon-íon e as funções $Q_{nm}^l(\mathbf{r}) = Q_{nm}^l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ são rigorosamente localizadas nas regiões do caroço. Na equação 20, V_{loc}^{ion} é a parte local do pseudopotencial e apresenta a seguinte forma

$$V_{loc}^{ion} = \sum_I V_{loc}^{ion}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) \quad (23)$$

e uma parte completamente não local, V_{NL} , que é representada por

$$V_{NL} = \sum_{nm,l} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^l \rangle \langle \beta_n^l| \quad (24)$$

em que as funções β_n^l e $D_{nm}^{(0)}$ caracterizam o pseudopotencial e o diferem para diferentes espécies atômicas. Para recuperar a carga eletrônica, a densidade eletrônica é aumentada nas regiões do caroço permitindo que esta seja separada em uma parte suave, estendida através da cela unitária, e uma parte dura, localizada nas regiões do caroço. Para isto, a equação 21 é separada em uma

contribuição suave deslocalizada dada pelo módulo quadrado das funções de onda e uma contribuição dura localizada nos caroços. As quantidades V_{loc}^{ion} , β_n^l , $D_{nm}^{(0)}$ e Q_{nm} determinam completamente o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt.

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 de forma a reduzir drasticamente a energia de corte requerida para descrevê-los. Esta característica é alcançada, tecnicamente, com a introdução de uma condição de ortonormalidade generalizada que modifica a aproximação convencional significativamente.

$$\langle \psi_i | S \{ \mathbf{R}_I \} | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (25)$$

onde S é um operador Hermitiano de sobreposição que depende parametricamente das posições iônicas através de $|\beta_n^l\rangle$:

$$S = 1 + \sum_{nm,l} q_{nm} |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \quad (26)$$

com

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27)$$

Quando os orbitais, ψ_p , se encontram no estado fundamental, minimizam a energia total (equação 20) sob a condição da equação 23,

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \Lambda_i S \psi_i(\mathbf{r}) \quad (28)$$

onde Λ_i são os multiplicadores de Lagrange. Uma vez que a parte aumentada da densidade de carga depende das funções de onda

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \sum_{nm,l} Q_{nm}^l(\mathbf{r}') \beta_n^l(\mathbf{r}) \langle \beta_n^l | \psi_i \rangle \quad (29)$$

de forma que os termos adicionais aparecem nas equações de Kohn-Sham a partir dos termos dependentes

da densidade na energia total.

Uma vez que a aproximação do pseudopotencial reduz o número de ondas planas requeridos para um determinado sistema em estudo, os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt permite estender as simulações em dinâmica molecular a sistemas contendo elementos da primeira linha e metais de transição, o que não é conseguido utilizando-se os pseudopotenciais de norma-conservada.

A INTEGRAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

Na tradicional aproximação dinâmico-molecular um sistema de partículas clássicas com coordenadas $\{\mathbf{R}_j\}$ interage através de um potencial de interação $V\{\mathbf{R}_j\}$. Se a configuração de energia mínima é requerida, o sistema é iniciado a alta temperatura que é gradualmente reduzida até as partículas alcançarem uma configuração $\{\mathbf{R}_j\}_0$ que minimiza $V\{\mathbf{R}_j\}$ ²⁴.

Na aproximação de Car-Parrinello, o funcional energia de Kohn-Sham $E\{c_i\}$ é uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de base de ondas planas $\{c_i\}$. Cada coeficiente c_i pode ser considerado como a coordenada de uma partícula clássica. Para minimizar o funcional energia de Kohn-Sham, estas partículas adquirem uma energia cinética e o sistema é gradualmente esfriado até que o conjunto de coordenadas alcancem o valor $\{c_i\}_0$ que minimiza o funcional. Desta forma, o problema da resolução dos auto-estados de Kohn-Sham é reduzido a um problema de resolução para um conjunto de equações de movimento clássicas. Seguindo tal linha de raciocínio, Roberto Car e Michelle Parrinello formularam seu método na linguagem da dinâmica molecular de forma a tratar as funções de onda eletrônica como variáveis dinâmicas.

Embora o método de Car-Parrinello⁶ fosse considerado primeiramente como um esquema para realizar simulações dinâmicas *ab initio*, o tratamento dinâmico-molecular dos graus de liberdade eletrônico introduzidos no método pode ser usado para calcular diretamente os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham de um sistema. Neste caso, o método opera realizando uma série de iterações que melhoram um conjunto de funções de onda tentativa até que elas se convergem eventualmente aos auto-estados de Kohn-Sham. Contudo, para a realização do cálculo de

pseudopotencial para a energia total é necessário encontrar o estado eletrônico que minimize o funcional energia de Kohn-Sham²⁴. Para realizar este processo indiretamente, procurando pelo Hamiltoniano auto-consistente de Kohn-Sham o sistema pode ser levado a instabilidades, de forma que estas instabilidades não seriam encontradas se o funcional energia de Kohn-Sham fosse minimizado diretamente porque este apresenta normalmente um mínimo de energia bem definido. Uma procura por este mínimo de energia não levaria a instabilidades na evolução da configuração eletrônica.

A minimização da energia, ou a otimização da geometria molecular, de um sistema é um processo iterativo que visa encontrar um conjunto de coordenadas que minimizam a energia potencial do sistema em estudo consistindo em percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia decresce de maneira que o sistema é levado a um mínimo de energia local próximo. A minimização da energia faz uso de uma pequena parte do espaço de configurações e com os ajustes nas posições atômicas, as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre as ligações e os contatos de Van der Waals são relaxados. Os algoritmos que podem ser utilizados para se conseguir a minimização do funcional energia de Kohn-Sham são o *Steepest Descent*, o *Damp* e o *Conjugate Gradient*²⁴.

Para que se realize a dinâmica molecular de Car-Parrinello, pode-se seguir o seguinte caminho:

É importante que, para uma dada configuração inicial, o sistema seja levado tão próximo quanto possível ao seu estado fundamental;

A integração numérica das equações de movimento se inicia dadas as condições iniciais para $R_i(0)$ e $\psi_i(r,0)$ e as condições iniciais adequadas sobre as velocidades. Desta forma, a energia cinética eletrônica fictícia deve ser pequena o suficiente;

Se a massa fictícia μ é pequena o bastante e contanto que a energia cinética eletrônica fictícia seja muito pequena, se encontra que as trajetórias iônicas resultantes se aproximam do movimento iônico adiabático e, assim pode-se avaliar as medidas estatísticas adequadas como na dinâmica molecular microcanônica usual.

A dinâmica molecular *ab initio* é uma dinâmica molecular para um sistema aumentado (graus de liberdade eletrônico e iônico) com requerimento adicional de que

os elétrons devem seguir a evolução de seus estados fundamentais instantâneos levados pela dinâmica iônica e que sua energia cinética deve permanecer muito pequena. Isto é o mesmo que dizer que o sistema deve permanecer em um estado meta-estável o que corresponde a uma temperatura muito baixa para o subsistema eletrônico em comparação à temperatura iônica.

A mesma estratégia utilizada pelos cálculos de dinâmica molecular clássica para a solução das equações de movimento pode ser aplicada na dinâmica molecular de Car-Parrinello para as soluções das equações de movimento. Os algoritmos que podem ser utilizados para se integrar as equações de movimento 13 e 14, são o Verlet^{25,26,27,28} e o Velocity Verlet^{26,27,28}.

Na equação de movimento eletrônica, dada pela equação 13, a força

$$-\frac{\delta}{\delta\psi_i^*(t)}E(\{\psi_i\},\{R_i\}) = -\hat{h}^{KS}\psi_i(t) \quad (30)$$

é o gradiente do funcional energia de Kohn-Sham para o ponto no espaço de Hilbert que corresponde à função de onda ψ_i . Os multiplicadores de Lagrange adicionam forças $A_{ij}\psi_i$ para a força $-\hat{h}^{KS}\psi_i(t)$. Estas forças asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais quando são propagadas ao longo de suas trajetórias dinâmico-moleculares²⁹. As equações de movimento dinâmico-moleculares forçadas para os estados eletrônicos (equação 13) asseguram que as funções de onda eletrônica permaneçam ortonormais a todo instante. Com isso, ocorre a conservação da energia total nos graus de liberdade eletrônico para o sistema, quando se mantém os íons em posições fixas enquanto que os multiplicadores de Lagrange devem ser variados continuamente ao longo do tempo. Desta forma, ocorre a exigência, por parte das equações dinâmico-moleculares, de que os multiplicadores de Lagrange devem ser avaliados a separações no tempo infinitamente pequenas, ou seja, as variações dos multiplicadores de Lagrange em um passo é negligenciada e são aproximados a um valor constante durante este passo. Neste caso, as funções de onda não seriam exatamente ortonormais no final do passo e uma separação da ortonormalização do passo é necessária nos cálculos. Com isso, chega-se à equação de movimento

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -[\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i \quad (31)$$

Quando os orbitais de Kohn-Sham forem mantidos ortogonais quando a aceleração for nula, $\psi_i(t) = 0$, a função ψ_i será um auto-estado exato do Hamiltoniano de Kohn-Sham, h^{KS} ,

$$\hat{h}^{KS} \psi_i = \Lambda_i \psi_i \quad (32)$$

Uma vez que as acelerações dos coeficientes foram calculadas, as equações de movimento para os coeficientes dos estados de base de ondas planas devem ser integrados. O algoritmo Verlet^{6,25,26,27,28} foi originalmente empregado por Car e Parrinello para a integração das equações de movimento. Este algoritmo é obtido de uma equação diferencial de segunda ordem para a derivada segunda. Dado o valor do i -ésimo estado eletrônico para o próximo passo, $\psi_i(\Delta t)$,

$$\psi_i(\Delta t) = 2\psi_i(0) - \psi_i(-\Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\psi}_i(0) \quad (33)$$

onde Δt , é o tamanho do passo, $\psi_i(0)$ é o valor do estado no tempo atual, $\psi_i(-\Delta t)$ é o valor do estado no próximo passo. A substituição de $\ddot{\psi}_i$ da equação 31 na equação 33 fornece

$$\psi_i(\Delta t) = 2\psi_i(0) - \psi_i(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [\hat{h}^{KS} - \Lambda_i] \psi_i(0) \quad (34)$$

A integração da equação de movimento eletrônica se dá de modo que as restrições de ortonormalidade (equação 08) sejam obedecidas a todo tempo. A solução das equações de movimento forçadas foi modelada na aproximação de Ryckaert³⁰ e colaboradores de onde o algoritmo Verlet é utilizado para prever a evolução não-forçada dos orbitais de acordo com

$$|\dot{\bar{\psi}}_i(t + \Delta t)\rangle = 2|\psi_i(t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle - \frac{\Delta t^2}{\mu} \hat{h}^{KS} |\psi_i(t)\rangle \quad (35)$$

Os orbitais tentativa são, então, corrigidos adicionando as restrições de força

$$|\psi_i(t + \Delta t)\rangle = |\dot{\bar{\psi}}_i(t + \Delta t)\rangle + \sum X_{ij} |\psi_j(t)\rangle \quad (36)$$

de onde $X_{ij} = (\Delta t^2/\mu) \Lambda_{ij}$. Os multiplicadores de Lagrange são calculados impondo a condição de ortonormalidade sobre os orbitais $|\psi_i(t + \Delta t)\rangle$. Substituindo a equação 36 na equação 08, chega-se a uma equação matricial satisfeita pela matriz X como segue

$$XX^\dagger + XB + B^\dagger X^\dagger = I - A \quad (37)$$

onde:

$$A_{ij} = \langle \bar{\psi}_i(t + \Delta t) | \bar{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$B_{ij} = \langle \psi_i(t) | \bar{\psi}_j(t + \Delta t) \rangle,$$

$$A = I + O(\Delta t^2) \text{ e}$$

$$B = I + O(\Delta t).$$

A equação 37 pode ser resolvida iterativamente utilizando-se a equação

$$X_{(n+1)} = \frac{1}{2} [I - A + X_{(n)}(I - B) + (I - B^\dagger)X_{(n)} - X_{(n)}^2] \quad (38)$$

começando da tentativa inicial

$$X_{(0)} = \frac{1}{2}(I - A). \quad (39)$$

A matriz X é, então, usada na equação 36 para produzir orbitais corretos a $t + \Delta t$. Porém, as velocidades não são tratadas explicitamente e devem ser obtidas de forma indireta pela equação

$$|\dot{\psi}_i(t)\rangle = \frac{|\psi_i(t + \Delta t)\rangle - |\psi_i(t - \Delta t)\rangle}{2\Delta t} \quad (40)$$

O CONTROLE DA ADIABATICIDADE DO SISTEMA

A principal idéia acerca da introdução do método de dinâmica molecular de Car-Parrinello é contornar a minimização explícita do funcional energia, que desfaz a aproximação adiabática⁴, através de uma dinâmica Newtoniana clássica fictícia que oscila ao redor do mínimo de energia. Isto é alcançado graças ao parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônico.

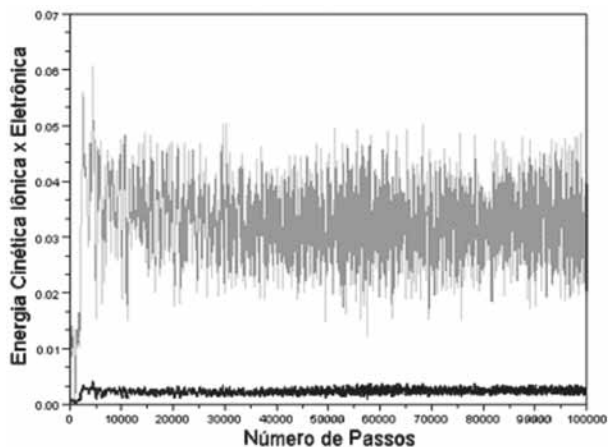


Figura 1: Separação adiabática ocorrida entre as energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico. A energia cinética eletrônica é representada por azul e a energia cinética por verde. Pode-se observar que o subsistema eletrônico contém elétrons “frios” uma vez que apresenta menor energia em relação aos íons.

Assim, a massa fictícia representa um papel importante no controle da adiabaticidade dos sistema e é escolhida de tal forma que a função de onda se adapte às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear seja evitada³¹. A massa fictícia também pode ser chamado de “parâmetro de adiabaticidade”. A Figura 1 mostra a separação adiabática entre as energias cinéticas dos subsistemas eletrônico e iônico, nas quais a energia cinética eletrônica é representada por azul e a energia cinética iônica por verde.

Os desvios da aproximação adiabática quântica são esperados sempre que a diferença no espectro de excitação eletrônica é tal que as frequências de transição eletrônica se tornem iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico^{31,32,33}. A aproximação adiabática quântica nos permite separar os graus de liberdade eletrônico e iônico de tal forma que uma medida parcial das variáveis eletrônica e o limite clássico sobre os graus de liberdade iônico é equivalente a introduzir um sistema iônico clássico efetivo, onde um Hamiltoniano é a soma de um termo $H_1^0(\{R_j\}, \{\dot{R}_j\})$, formado pela energia cinética iônica e pela interação íon-íon ($\{R_j\}$ é a posição iônica e $\{\dot{R}_j\}$ é a velocidade iônica), e de um termo $F\{R_j\}$, a energia livre de um gás eletrônico não-homogêneo na presença de íons fixados nas posições $\{R_j\}$. A energia livre pode ser avaliada pela Teoria do Funcional Densidade

o estado fundamental eletrônico em termos da densidade $\rho(r)$ é obtido pela minimização de $F\{\rho\}$ considerado como funcional de $\rho(r)$.

Na dinâmica molecular de Car-Parrinello, graças aos orbitais serem tratados como graus de liberdade clássicos, da mesma forma que o sistema iônico o é, existe uma energia (que inclui a energia cinética associada ao movimento clássico fictício dos orbitais) que é perfeitamente conservada (equação 16) contanto que o tamanho do passo que é utilizado seja pequeno o bastante para integrar adequadamente as equações de movimento. Por outro lado, embora a quantidade conservada em Born-Oppenheimer seja a energia total fisicamente significativa do sistema de elétrons e íons, sua conservação na prática é sempre imperfeita. Existe sempre um erro na energia total calculada em uma simulação de Born-Oppenheimer porque os orbitais eletrônicos nunca são perfeitamente convergidos ao estado fundamental³¹. Embora a magnitude deste erro possa ser sistematicamente reduzido, por mais convergida que seja a minimização do sistema eletrônico para cada passo do tempo, quaisquer dessas melhorias na precisão devem sempre ser balanceadas pelo envolvimento do custo computacional.

Para entender como controlar a adiabaticidade, é necessário considerar a dinâmica gerada pela equação de movimento eletrônica de Car-Parrinello (equação 13) quando os íons são mantidos imóveis. Embora esta idéia seja inteiramente clássica, esta dinâmica reproduz o espectro dos estados eletrônicos. Em particular, é possível mostrar que para pequenos desvios no estado fundamental o espectro de frequência é dado por³²

$$\omega_{ij} = \left[\frac{2(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (41)$$

onde ϵ_i e ϵ_j são os autovalores dos orbitais ocupados e desocupados, respectivamente³⁴. A frequência eletrônica mais baixa possível é

$$\omega_e^{\min} = \left(\frac{2E_{\text{dif}}}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (42)$$

Pela equação acima pode-se concluir que ω_e^{\min} aumenta com a raiz quadrada da diferença da energia

eletrônica, E_{dif} entre o mais baixo orbital desocupado e o mais alta orbital ocupado, ou pelo decréscimo do valor de μ . Para garantir a separação adiabática, a diferença na frequência $\omega e^{\text{min}} - \omega n^{\text{max}}$, onde ωn^{max} é a mais alta frequência nuclear, seria tão grande quanto possível. Uma outra forma para se controlar a adiabaticidade do sistema é ajustar o tamanho do passo ao valor do parâmetro de adiabaticidade. Contudo, um caminho não tão seguro de manter o tamanho do passo e ainda aumentar o tamanho de μ é escolher massas nucleares pesadas³⁵.

COMO CONTROLAR A TEMPERATURA

Visto que as funções de onda eletrônica na estrutura do funcional densidade^{7,8} são significativas somente se as funções de onda estão em seus estados fundamentais para cada configuração atômica instantânea, elas devem residir na superfície de Born-Oppenheimer. Isto implica que os dois subsistemas, funções de onda eletrônica e posições nucleares, não devem estar em equilíbrio térmico entre si; a temperatura relacionada às funções de onda eletrônica devem estar muito baixas comparadas à temperatura fisicamente relevante do subsistema iônico. De acordo com as equações de movimento de Car-Parrinello, os núcleos evoluem no tempo a certa temperatura física instantânea $\alpha \sum_I M_I R_I^2$, enquanto que a “temperatura fictícia” $\alpha \sum_i \mu_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle$ é associada aos graus de liberdade eletrônicos. Isto significa dizer que o subsistema eletrônico está próximo a sua energia mínima instantânea, $\min_{\{\psi_i\}} \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle$, quando sua temperatura é baixa, isto é, próxima à superfície de Born-Oppenheimer (costuma-se utilizar a terminologia “elétrons frios” para designar a baixa temperatura do subsistema eletrônico). Assim, uma função de onda no estado fundamental otimizada para a configuração inicial do núcleo permaneceria próxima ao seu estado fundamental durante a evolução no tempo se é mantida a uma temperatura suficientemente baixa. Por outro lado, todavia, os núcleos são mantidos a uma temperatura muito alta, de forma que o objetivo é separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons tal que o rápido subsistema eletrônico permaneça frio ao longo do tempo, mas ainda siga o lento movimento iônico adiabaticamente ou instantaneamente. Isto pode ser alcançado em dinâmica clássica não-linear via desacoplamento dos dois subsistemas. Contudo, quando o equilíbrio térmico é alcançado, as funções de onda

eletrônica tendem a se aquecer e deixar a superfície de Born-Oppenheimer, acompanhada pelo resfriamento do subsistema iônico. A condição essencial para a prática do método de Car-Parrinello é que esta transferência de calor seja suficientemente baixa para permitir simulações a longos períodos de tempo antes da dinâmica produzir resultados não-físicos.

Uma aproximação que controla a temperatura individual dos dois subsistemas e minimiza a perturbação do movimento iônico é obtido de uma extensão do esquema de dinâmica molecular à temperatura constante introduzida por Nosé^{36,37} e reformulada por Hoover³⁸. No esquema original, uma variável adicional termostática é introduzida de forma que seja capaz de gerar um ensemble canônico a uma temperatura prefixada. Posteriormente, Nosé³⁹ generalizou esta idéia introduzindo várias variáveis que podem manter diferentes porções dos sistemas a diferentes temperaturas. O acoplamento separado de termostatos de Nosé-Hoover nas equações de movimento de Car-Parrinello, aos subsistemas eletrônico e iônico, permite um contrabalanceio entre o fluxo de energia dos íons para os elétrons de modo que os elétrons permaneçam frios, mantendo a adiabaticidade.

Blöchl e Parrinello⁴⁰, em 1992, acoplaram a dinâmica de Car-Parrinello a dois termostatos, um para os elétrons e outro para os íons. Fois e colaboradores⁴¹ aplicaram termostatos independentes em um esquema de densidade de spin local para o spin-orbital up e spin-orbital down para controlar a adiabaticidade em sistemas com quebra e formação de ligação química.

No esquema usual de Nosé-Hoover^{36,37,38,39}, as equações de movimento de Car-Parrinello (equações 12 e 13) são modificadas de forma a inserir os termostatos

$$\mu |\dot{\psi}_i(t)\rangle = -f_i \hat{H} |\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle - \mu \eta |\dot{\psi}_i(t)\rangle \quad (43)$$

$$M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \xi \dot{R}_I \quad (44)$$

onde Q_e e Q_R são as massas dos termostatos para os termostatos eletrônico e iônico, respectivamente, E_e é a energia cinética eletrônica desejada, T é a temperatura física da simulação, g é o número de graus de liberdade

$$Q_e \ddot{\eta} = 2 \left[\mu \sum_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e \right] \quad (45)$$

$$Q_R \ddot{\xi} = \left[\sum_I M_I \dot{R}_I^2 - gkT \right] \quad (46)$$

iônico e k é a constante de Boltzmann. A energia cinética fictícia das funções de onda eletrônica flutua sobre um valor médio E_e e a energia cinética média dos íons é gkT . As equações de movimento 43 e 44 conservam energia, onde $F_I = -\partial E / \partial R_I$. O último termo de cada equação é um termo de fricção que acopla as funções de onda e a dinâmica iônica aos termostatos de Nosé. As variáveis do termostato η e ξ evoluem de acordo com

$$\begin{aligned} \varepsilon = \mu \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \\ \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e \eta + gT \xi \end{aligned} \quad (47)$$

O uso do termostato de Nosé-Hoover permite, em princípio, manter os elétrons frios em relação aos íons de modo que eles permaneçam adiabaticamente sobre a superfície de Born-Oppenheimer. Visto que as simulações de Car-Parrinello são realizadas distantes do equilíbrio, em relação às temperaturas eletrônicas e iônicas, controlar a temperatura com um termostato simples pode ser difícil de forma que não há como controlar as flutuações das próprias variáveis do termostato e, portanto, mantê-los sob aquecimento. No entanto, quando se introduz um conjunto de termostatos⁴², se elimina as flutuações descontroladas nos graus de liberdade dos termostatos que pode resultar na separação adiabática incompleta e produz globalmente um melhor controle na temperatura.

O método da cadeia de Nosé-Hoover é implementado introduzindo um conjunto de variáveis de termostato $\{\eta_1, \dots, \eta_M\}$ para os elétrons e um conjunto $\{\xi_q, \dots, \xi_p\}$ para os íons. As equações de movimento de cadeia de Nosé-Hoover para os elétrons são dadas por

$$\begin{aligned} \mu |\dot{\psi}_i(t)\rangle = -f_i \hat{H} |\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j(t)\rangle - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_i(t)\rangle, \\ Q_e^{(1)} \dot{\eta}_1 = 2[\mu \sum_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_e] - Q_e^{(1)} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2, \\ Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda = \left[Q_e^{(\lambda-1)} \dot{\eta}_{\lambda-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda \dot{\eta}_{\lambda+1}, \end{aligned} \quad (48)$$

com $\lambda = 2, 3, \dots, M-1$

$$Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M = \left[Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right]$$

onde β_e fixa a temperatura da cadeia de termostatos para os elétrons. Em princípio, β_e seria escolhido tal que $1/\beta_e = 2E_e/N_e$ onde N_e é o número de graus de liberdade dinâmicos necessários para parametrizar os orbitais eletrônicos menos o número de condições de restrição. No entanto, N_e é usualmente tão grande quanto fazer $1/\beta_e$ e $Q_e^{(\lambda)}$ impraticavelmente pequeno para o uso de simulações reais. Uma vez que as quantidades fisicamente relevantes são muito insensitivas para a escolha de $1/\beta_e$, se escolheria um valor menor do que $2E_e$ mas um valor que é praticamente grande, por exemplo, $2E_e/N'_e$, onde N'_e é o número de graus de liberdade físicos do elétron. É observado que esta escolha arbitrária não tem efeito de medida sobre a dinâmica interna da cadeia de termostatos para os elétrons. Similarmente para os íons, é dado que

$$\begin{aligned} M_I \ddot{R}_I = F_I - M_I \dot{\xi} \dot{R}_I, \\ Q_R^{(1)} \ddot{\xi}_1 = [\sum_I M_I \dot{R}_I^2 - gkT] - Q_R^{(1)} \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2, \\ Q_R^{(v)} \ddot{\xi}_v = [Q_R^{(v-1)} \dot{\xi}_{v-1}^2 - kT] - Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v \dot{\xi}_{v+1}, \end{aligned} \quad (49)$$

onde $v = 2, 3, \dots, P-1$,

$$Q_R^{(P)} \ddot{\xi}_P = [Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT].$$

Podemos observar que as equações 48 e 49 apresentam energia conservada

$$\begin{aligned} \varepsilon = \mu \sum_i \int dr |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \\ E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{\lambda=1}^M \frac{1}{2} Q_e^{(\lambda)} \dot{\eta}_\lambda^2 + \\ \sum_{v=1}^P \frac{1}{2} Q_R^{(v)} \dot{\xi}_v^2 + 2E_e \eta_1 + \\ gkT \xi_1 + \sum_{\lambda=2}^M \frac{\eta_\lambda}{\beta_e} + \sum_{\lambda=2}^M kT \xi_\lambda. \end{aligned} \quad (50)$$

Tem-se, ainda, que nas equações 48 e 49 existem sempre um termostato que não é termostatado. Se as cadeias são longas o bastante, então a presença de elemento não termostatado teria um efeito negligenciável sobre a cadeia. Contudo, foi proposto que para o final da cadeia ser vinculado o acoplamento de um M -ésimo e um P -ésimo termostato para o $(M-1)$ -ésimo e $(P-1)$ -ésimo termostato,

de modo que as flutuações na temperatura de todos os termostatos possam ser controladas. Esta modificação é alcançada fazendo-se uma mudança nas equações para os dois últimos elementos da cadeia obtendo

$$Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M = \left[Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1}$$

e

$$Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_{M-1} = \left[Q_e^{(M-2)} \dot{\eta}_{M-2}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] + \left[Q_e^{(M)} \dot{\eta}_M^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_e^{(M-1)} \dot{\eta}_M \dot{\eta}_{M-1} \quad (51)$$

para os elétrons, e

$$Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P = \left[Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1}^2 - kT \right] - Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P+1}$$

e

$$Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_{P-1} = \left[Q_R^{(P-2)} \dot{\xi}_{P-2}^2 - kT \right] + \left[Q_R^{(P)} \dot{\xi}_P^2 - kT \right] - Q_R^{(P-1)} \dot{\xi}_P \dot{\xi}_{P-1} \quad (52)$$

para os íons. O uso das cadeias vinculadas adiciona um $kT \zeta_{p,i} + (1/\beta_e) \eta_{M,i}$ para a energia conservada.

AS FORÇAS EM CAR-PARRINELLO

O cálculo das forças que agem sobre os núcleos são de grande importância para a dinâmica molecular de forma que elas são determinadas diretamente da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisas sob um grande limite de situações. No esquema desenvolvido por Car e Parrinello as forças interatômicas não são pré-determinadas antes da dinâmica molecular, mas são calculadas na aproximação de Born-Oppenheimer a partir de cálculos precisos da estrutura eletrônica durante a simulação. A força do íon I , F_I , é o negativo da derivada da energia do sistema em relação à posição do íon R_I .

$$F_I = -\nabla_I \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial R_I} \quad (53)$$

A avaliação numérica direta da derivada $-\partial E_{KS}/\partial R_I$ se encontra em termos de aproximação de diferença-finita da energia eletrônica total. As derivadas são calculadas usando as funções de onda no estado fundamental que correspondem às configurações iônicas instantâneas $\{R_i\}$.

Quando um íon se move em relação à posição de um

outro íon, as funções de onda devem mudar para os auto-estados auto-consistentes de Kohn-Sham correspondentes à nova posição do íon se o valor do funcional energia de Kohn-Sham é mantido fisicamente significativo. As mudanças nas funções de onda eletrônica contribuem para as forças nos íons. Quando cada ψ_i é um auto estado do Hamiltoniano a derivada parcial da energia de Kohn-Sham em relação à posição de um íon fornece a força física real sobre o íon. Este resultado é usualmente referido como Teorema de Hellmann-Feynman^{4,11}.

REFERÊNCIAS

1. Alder, B. J. e Wainwright, T. E. J.; *Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1207.
2. Gibson, J. B.; Goland, A. N.; Milgram, M.; Vineyard, G.H.; *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 1229.
3. Rino, J. P. e Studart, N.; *Quím. Nova*, **2001**, *24*, 838.
4. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5 ed, Upper Saddle River: New Jersey, **2000**.
5. Deuffhard, P.; Hermans, J.; Leimkuhler, B.; Mark, A. E.; Reich, S. e Skeel, R. D. *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*. Springer: Berlin, 1997.
6. Car, R.; Parrinello, M.; *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55* (22), 2471.
7. Hohenberg, P; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, (3B), B864.
8. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev.* **1965** *140*, (4A), A1133.
9. Marx, D. e Hutter, J., *Ab initio molecular dynamics: theory and implementation*. John von Neumann Institute for Computing, *3*, 329, 2000.
10. Kirkpatrick, S; Gelett, C. D.; Vecchi, M. P., *Science*. **1983**, *220*, 671.
11. Martin, R. M.; *Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods.*, University Press: Cambridge, 2004.
12. Blöchl, P. E.; *Phys. Rev. B.* **1994**, *50*, 17 953.
13. Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Phys. Rev. B.* **1996**, *54*(

- 11), 169.
14. Herring, C. A.; *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 1169.
15. Phillips, J. C.; Kleinman, L.; *Phys. Rev.* **1959**, *116*, (2), 287.
16. Hamann, D. R.; Schlüter, M. e Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494.
17. Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1985**, *32*, 8412.
18. Troullier, N., Martins, J. L.; *Phys. Rev. B.* **1991**, *43*, 1993.
19. Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C.; *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494.
20. Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schlüter, M.; *Phys. Rev. B.* **1982**, *26*, 4199.
21. Kleinman, L.; Bylander, D. M.; *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425.
22. Laasonen, K.; Pasquarello, A.; Car, R.; Lee, C.; Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1993**, *47*, 142.
23. Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B.* **1990**, *41*, 7892.
24. Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Reviews of modern Physics*, **1992**, *64*, (4).
25. Verlet, L.; *J. Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
26. Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J.; *Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1302.
27. Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J. *Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 1316.
28. Hutter, J.; Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. J. *Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 859.
29. Broughton, J.; Khan, F. *Phys. Rev. B.*, **1989**, *40*, 12 098.
30. Ryckaert, J., Ciccotti, G.; Berendsen, J. C.; *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.
31. Tangney, P.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044111.
32. Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F.; *Phys. Rev. A.* **1991**, *44* (10), 6334.
33. Tangney, P.; Scandolo, S.; How well.; *J. Chem Phys.* **2002**, *116* (1), 14.
34. Sprik, M.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2283.
35. Remler, D. K.; Madden, P. A.; *Mol. Phys.* **1990**, *70*, 921.
36. Nosé, S.; *Mol. Phys.*, **1984**, *52*, 255.
37. Nosé, S.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
38. *Phys. Rev. A.*, **1985**, *31*, 1695.
39. Nosé, S.; *Mol. Phys.*, **1986**, *57*, 187.
40. Blöchl, P. E.; Parrinello, M.; *Phys. Rev. B.*, **1992**, *45*, 16, 9413.
41. Fois, E. S.; Penman, J. I.; Madden, P. A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6361.
42. Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé-Hoover Chains.; *J. of Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2635.

Antônio S. N. Aguiar^{1*},
Ademir J. Camargo^{1**},
Solemar S. Oliveira^{1***}

¹Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, CP 459, CEP 75001-970, Anápolis, GO, Brasil.

*E-mail: toninho.quimica@hotmail.com

**E-mail: ajc@hotmail.com

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

Aplicação da Metodologia “Medidor R&R” em processos de extrusão

Emerson Wruck, Lidiane J. Michelini, Pedro H. S. de Paula, Carlos A. S. Júnior, Danilo M. dos Santos & Ítalo L. Fernandes

O trabalho consistiu em avaliar a capacidade do sistema de medição de um processo de extrusão de tubos de PVC pela metodologia medidor R & R, apoiado pelas cartas do controle estatístico do processo. No experimento realizado, foi constatado que grande parte da variabilidade total do processo estava associada à capacidade de medição dos operadores. Foram identificados através da metodologia quais os operadores apresentavam mais dificuldades, além de hábitos de medição inadequados. Dessa forma sugeriu-se um programa de treinamento em medição direcionado, aferição periódica de equipamentos e avaliação constante da capacidade de medição pela metodologia exposta, visando à redução da variabilidade, como consequência a diminuição das perdas.

Palavras-chave: *Sistemas de Medição, Medidor R&R, Cartas de Controle*

The paper consisted of evaluating the capacity of the system of measurement of a drawing process of pipes of PVC for measuring methodology R & R, supported for the charts of the statistical control of the process. In the carried through experiment, he was constatid that great part of the total variability of the process was associated with the capacity of measurement of the operators. The operators had been identified through the methodology which presented more difficulties, beyond inadequate habits of measurement. Of this form a program of training in directed measurement was suggested, periodic equipment gauging and constant evaluation of the capacity of measurement for the displayed methodology, aiming at to the reduction of the variability, as consequence the reduction of the losses.

Keywords: *Systems of Measurement, Measurer R&R, Control Charts.*

Introdução

O perfil mais seletivo e exigente dos clientes aliado a grande competitividade de mercado leva as empresas de diversos setores a investirem mais na qualidade de seus produtos de modo que possam sobressair em relação aos seus concorrentes.

Se um produto deve corresponder às exigências do cliente, deve, em geral, ser produzido por um processo que seja estável ou replicável. Mais precisamente, o processo deve ser capaz de operar com pequena variabilidade em torno das dimensões-alvo ou nominais das características do produto.

Sendo assim, para que uma empresa possa se destacar no mercado em termos de qualidade de seus produtos é necessário promover a melhoria dos processos produtivos. Essa melhoria pode ser obtida por meio da implementação do controle estatístico do processo (CEP), este consiste em uma poderosa coleção de ferramentas de resolução de problemas útil na obtenção da estabilidade do processo e na melhoria da capacidade através da redução da variabilidade¹.

Em alguns casos a maior parte da variabilidade total do processo é devida ao sistema de medição e, em tais circunstâncias, um programa para melhoria da qualidade fatalmente fracassará. Conhecer a magnitude dessas variações dentro do processo de produção é de fundamental importância para o controle mais efetivo da qualidade. Qualquer programa de melhoria de qualidade fica inviabilizado se a capacidade de medição for problemática. Além disso, a partir de estimativas confiáveis dos componentes de variância, ações poderão ser tomadas na construção do programa de controle de qualidade, visando maximizar recursos com treinamentos e compra de equipamentos mais apropriados, ou seja, redução dos custos da qualidade².

Neste contexto, o presente estudo visou avaliar a capacidade de medição da espessura de tubos PVC durante o processo de extrusão, pelos operadores de uma empresa desse segmento em Anápolis-GO, através de um experimento planejado do tipo medidor R&R, amparado por cartas de controle construídos no Software R3 e planejamento de medidor R&R. Analisados os resultados, terão condições de avaliar os efeitos do sistema de medidas na variação total do

processo com mais eficácia e sugerir um procedimento de avaliação constante do sistema de medição, no sentido de buscar um melhoramento contínuo do processo, como consequência a melhoria da qualidade dos produtos.

A METODOLOGIA MEDIDOR R&R

No setor industrial, qualquer problema que envolva mensuração, parte da variabilidade observada será devida ao produto, e parte decorrerá de erro de mensuração ou variabilidade do medidor¹. Ou seja,

$$\sigma_{Total}^2 = \sigma_{produto}^2 + \sigma_{medidor}^2 \quad (1)$$

onde σ_{Total}^2 é a variabilidade total observada, $\sigma_{produto}^2$ é a componente da variância devida ao produto, e $\sigma_{medidor}^2$ é a componente da variância devida a erro de mensuração.

Frequentemente ferramentas estatísticas como cartas de controle e o planejamento medidor R&R^{4,5} são utilizadas para avaliar a capacidade de sistemas de medição e estimar as componentes de variância.

Para aplicação destas ferramentas, o experimento consiste em selecionar aleatoriamente um número m de peças, de um mesmo produto, que apresentam características de medida conforme e não conformes. Um número k de operadores responsáveis pelo processo de medição deverá realizar n medições em cada peça. A ordem de realização da medição, a peça medida e o operador devem ser selecionados de forma aleatória. O desenho experimental é ilustrado abaixo:

Tabela 1: Desenho do Experimento

Peças	Operador 1	Operador 2	...	Operador k
1	$x_{111}, x_{112}, \dots, x_{11n}$	$x_{121}, x_{122}, \dots, x_{12n}$...	$x_{1k1}, x_{1k2}, \dots, x_{1kn}$
2	$x_{211}, x_{212}, \dots, x_{21n}$	$x_{221}, x_{222}, \dots, x_{22n}$...	$x_{2k1}, x_{2k2}, \dots, x_{2kn}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
m	$x_{m11}, x_{m12}, \dots, x_{m1n}$	$x_{m21}, x_{m22}, \dots, x_{m2n}$...	$x_{mk1}, x_{mk2}, \dots, x_{mkn}$

Aqui x_{ihj} representa o valor da i -ésima peça, no h -ésimo operador e na j -ésima repetição, ($i = 1, 2, \dots, m$; $h = 1, 2, \dots, k$; $j = 1, 2, \dots, n$).

As estimativas para a construção das cartas de controle $\bar{x} - R$, para cada operador h são:

$$\bar{\bar{x}}_h = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_{ih}}{m}, \text{ onde } \bar{x}_{ih} \text{ é a média das medidas na peça } i, \text{ para o operador } h. \quad (2)$$

$$\bar{R}_h = \frac{\sum_{i=1}^m R_{ih}}{m}, \text{ onde } R_{ih} \text{ é a amplitude das medidas da peça } i, \text{ para o operador } h.$$

Sendo os limites de controle para a carta da média \bar{x} :

$$\begin{aligned} LSC &= \bar{\bar{x}}_h + A_2 \bar{R}_h \\ LC &= \bar{\bar{x}}_h \\ LIC &= \bar{\bar{x}}_h - A_2 \bar{R}_h \end{aligned} \quad (3)$$

onde, d_2 e $A_2 = \frac{3}{d_2 \sqrt{n}}$, valores tabelados para n^1 , e para a carta da amplitude R ,

$$\begin{aligned} LSC &= D_4 \bar{R}_h \\ LC &= \bar{R}_h \\ LIC &= D_3 \bar{R}_h \end{aligned} \quad (4)$$

onde, D_3 e D_4 são constantes tabeladas para n^1 .

Neste contexto a interpretação dos gráficos difere do usual. Aqui, a carta de \bar{x} , mostra o poder discriminativo do instrumento, ou seja, a capacidade do medidor para distinguir entre unidades do produto. Já a carta de R mostra diretamente a magnitude do erro de medida, ou a capacidade do medidor. Se o sistema de medida é capaz, para cada operador deve-se esperar pontos fora do controle na carta de \bar{x} , referentes às peças não conformes e a carta de R sobre controle, indicando que o operador não está tendo dificuldades em fazer mensurações consistentes.

Uma estimativa do desvio de mensuração para cada operador, $\sigma_{(medidor\ h)}$, pode ser calculado por:

$$\hat{\sigma}_{medidor(h)} = \frac{\bar{R}_h}{d_2} \quad (5)$$

Como S_h^2 (variância amostral) estima a variabilidade total para cada operador, uma medida da capacidade do

medidor do respectivo operador ($CM_{(h)}$) pode ser obtida por:

$$CM_{(h)} = \frac{\hat{\sigma}_{medidor(h)}}{\hat{\sigma}_{produto}} * 100\% \quad (6)$$

onde $\hat{\sigma}_{produto}^2 = S_h^2 - \hat{\sigma}_{medidor(h)}^2$. Frequentemente, quando $CM_{(h)} \leq 10$ implica em uma capacidade adequada do medidor¹.

Considerando agora, o processo geral com todos os operadores, pode-se ainda avaliar dois componentes do erro de mensuração, comumente chamados repetitividade e reprodutividade do medidor, este tipo de experimento costuma ser chamado de estudo medidor R & R^{4,5,6,7}. Matematicamente temos:

$$\sigma_{\text{erro de medição}}^2 = \sigma_{\text{medidor}}^2 = \sigma_{\text{repetitividade}}^2 + \sigma_{\text{reprodutividade}}^2 \quad (7)$$

onde $\sigma_{\text{reprodutividade}}^2$: variabilidade devida ao fato de o medidor se utilizado em condições diferentes e $\sigma_{\text{repetitividade}}^2$: variabilidade que reflete a precisão básica inerente ao próprio medidor.

Considerando o desenho experimental da Tabela 1, a estimativa da repetitividade do medidor pode ser obtida a partir da média das amplitudes médias dos operadores, como segue:

$$\hat{\sigma}_{\text{repetitividade}} = \frac{\bar{\bar{R}}}{d_2} \quad (8)$$

onde, $\bar{\bar{R}} = \frac{\sum_{h=1}^k \bar{R}_h}{k}$ (aqui R_h média da amplitude do operador h) e o fator d_2 calculado para amostras de tamanho n , pois cada amplitude foi calculada com base em n repetições.

A reprodutividade do medidor é, em essência, variabilidade que resulta de diferenças entre operadores (operadores, turnos, equipamentos, etc.).

Como, $\bar{\bar{x}}_h = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{x}_{ih}}{m}$, é a média das médias para o operador h , se os valores \bar{x}_{ih} diferem, a razão será o viés do operador, pois todos os operadores medem as mesmas peças. Portanto, para estimar a reprodutividade do medidor, utilizam-se as seguintes medidas: $\bar{\bar{x}}_{\text{máx}} = \text{máx}(\bar{\bar{x}}_1,$

$\bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k$, e \bar{x}_{\min} , $\min(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_k)$ e $R_{\bar{x}} = \bar{x}_{\max} - \bar{x}_{\min}$, portanto a estimativa da variabilidade é dada por:

$$\hat{\sigma}_{\text{reprodutividade}} = \frac{R_{\bar{x}}}{d_2} \quad (9)$$

aqui o fator d_2 é calculado para amostras de tamanho k . Sendo S^2 , a variância amostral geral, que estima a variabilidade total do processo, então da mesma forma que em (6) pode-se obter um estimador geral da capacidade de medição por:

$$CM = \frac{\hat{\sigma}_{\text{medidor}}}{\hat{\sigma}_{\text{produto}}} * 100\% \quad (10)$$

onde, $\hat{\sigma}_{\text{produto}}^2 = S^2 - \hat{\sigma}_{\text{medidor}}^2$, com $\hat{\sigma}_{\text{medidor}}^2 = \hat{\sigma}_{\text{repetitividade}}^2 + \hat{\sigma}_{\text{reprodutividade}}^2$

Metodologia

O experimento foi realizado com um turno, analisando-se a capacidade de medição de cinco operadores responsáveis pelas medições de espessura dos tubos.

Para a obtenção dos dados, foi selecionada uma amostra de treze tubos com características de conforme e não-conforme e determinado que cada operador realizasse três medidas em cada tubo aleatoriamente ($n=3$). Para garantir a confiabilidade e representatividade do método, um sorteio aleatório da ordem de medição de cada operador, em cada uma das três repetições, foi realizado com apoio computacional do Software R.

As anotações dos dados foram feitas em tabelas ordenadas de acordo com o sorteio aleatório, obtendo os resultados das medidas de espessura máxima e de espessura mínima em cada uma das amostras. Nestas condições, foram realizadas 195 medições para espessura máxima e espessura mínima. Para o trabalho foram ilustrados os resultados para medições de espessuras máximas. Tomou-se como referência medições de espessura máxima realizada nos menos tubos por técnico de órgão regulador.

Durante a coleta de dados, foram observadas algumas dificuldades como a conciliação dos horários e tempo que

cada operador destinava às medições nas amostras e suas obrigações referentes às suas funções nos processos de produção. Outro problema encontrado foi a desconfiança por parte de alguns dos operadores, em relação ao objetivo e motivo da realização do experimento e coleta dos dados. Uma causa de diferenciação entre os operadores foi a maneira de cada um realizar as medições, usando ou não usando o apoio que auxilia na fixação da posição do tubo sobre a bancada. A condição do instrumento de medida e o desgaste dos tubos durante o período de realização do trabalho também são fatores relevante que podem ter influenciado nos resultados das medições. Aconselha-se a ter um maior controle desses fatores para realização de experimentos semelhantes.

Para análise dos dados obtidos foram desenvolvidos procedimentos de cálculo para as estimativas do planejamento medidor R&R no Software R, também se utilizou o pacote “qcc” do mesmo software para construção das cartas de controle para média e para amplitude, além dos gráficos “plot” e “coplot” disponíveis no mesmo software.

Resultados

A Figura 1 ilustra os valores das medições máximas por tubo.

Pela Figura 1, percebe-se grande variabilidade nas medições por tubo e também é destacada a diferença existente entre os tubos. Percebe-se ainda, que para alguns tubos as medições se afastam de forma considerável do valor de referência.

Na Tabela 2, tem-se um resumo geral das estimativas dos componentes de variância e da capacidade de medição obtida pelo planejamento medidor R&R.

Tabela 2: Resumo geral das estimativas.

Medida	$\hat{\sigma}_{\text{Repetitividade}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Reprodutividade}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Medidor}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Produto}}$	CM(%)
Máximo	0,01427	0,01091	0,01796	0,01994	90,06

Como visto, para medidas máximas, foi constatado uma alta variabilidade devida ao sistema de medição, 90,06%. Para esta alta variabilidade, destaca-se uma maior influência do componente “Repetitividade”, que pode estar associado á imprecisão do operador. Um

estudo segmentado da capacidade de medição de cada operador se mostra necessário.

A Figura 2 ilustra as medições dos operadores por tubo. Percebe-se como destaque que o operador 3 apresenta uma configuração de medições diferente das demais. Esse operador parece não conseguir distinguir a diferença entre os tubos (ajuste próximo de uma reta paralela ao eixo) e também apresenta grandes discrepâncias de medição, como por exemplo as medições no tubo 8. A Tabela 3 apresenta um resumo da capacidade de medição de cada operador.

Tabela 3: Resumo geral das análises das medidas de espessura máxima por operador.

Operador	$\hat{\sigma}_{\text{Produto}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Medidor}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Total}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Produto}}$	$\hat{\sigma}_{\text{Medidor}}$	CM (%)
O1	88,733	11,267	0,0244	0,023	0,0082	35,6338
O2	71,5156	28,4844	0,0264	0,0223	0,0141	63,1107
O3	32,1652	67,8348	0,0215	0,0122	0,0177	145,222
O4	63,5367	36,4633	0,0286	0,0228	0,0173	75,7557
O5	70,2533	29,7467	0,0258	0,0216	0,0141	65,0707

Analisando-se a Tabela 3, verifica-se que todos os operadores apresentaram um valor para a capacidade de medição maior que 10%, o que implica em uma capacidade inadequada do medidor, ou seja, os operadores estão tendo dificuldades em fazer mensurações consistentes para a

espessura máxima dos tubos. Percebem-se três grupos distintos quanto à capacidade de medição: o operador 1, com uma melhor capacidade (35,63%), os operadores 2,4 e 5 (63,11% a 75,75%) e o operador 3 (145,22%).

Comparando-se a capacidade de medição geral para a espessura máxima (CM= 90,06%) apresentada na Tabela 2 com a capacidade de medição de cada um dos operadores apresentada na Tabela 3, pode-se concluir que boa parte da variabilidade relacionada aos erros de mensuração das espessuras máximas dos tubos neste turno está relacionada ao operador 3 cuja variabilidade foi muito acima dos demais. Já o operador 1 apresentou o melhor desempenho considerando o valor da capacidade geral de medição do turno. Pelas cartas de controle pode-se ter uma melhor idéia da capacidade de cada operador.

Analisando-se a Tabela 3, verifica-se que todos os operadores apresentaram um valor para a capacidade de medição maior que 10%, o que implica em uma capacidade inadequada do medidor, ou seja, os operadores estão tendo dificuldades em fazer mensurações consistentes para a espessura máxima dos tubos. Percebem-se três grupos distintos quanto à capacidade de medição: o operador 1, com uma melhor capacidade (35,63%), os operadores 2,4 e 5 (63,11% a 75,75%) e o operador 3 (145,22%).

Comparando-se a capacidade de medição geral para

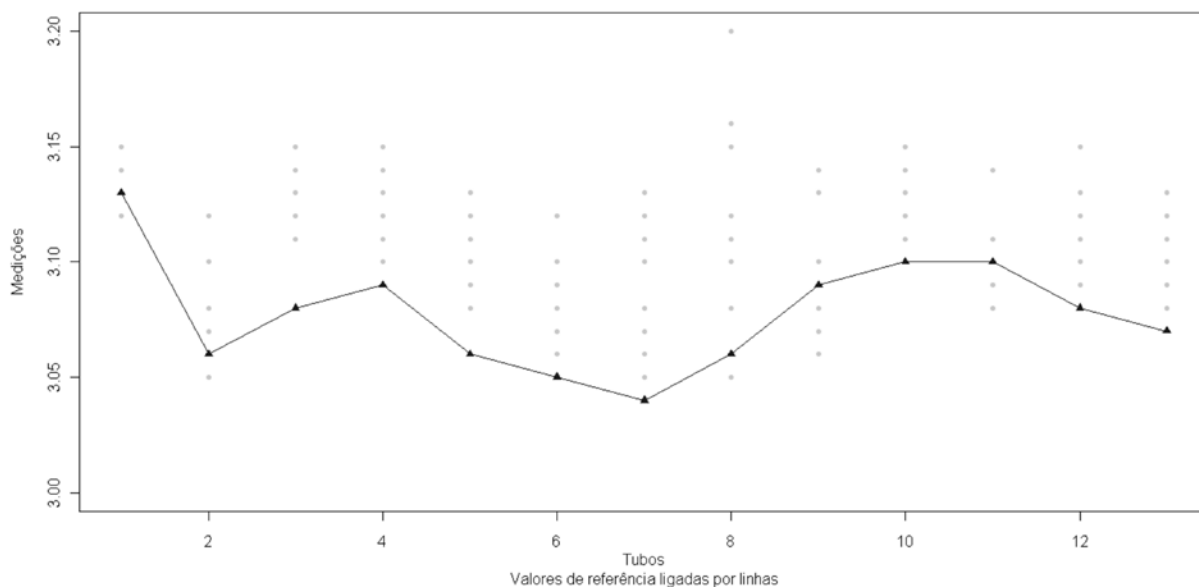


Figura 1: Medições Máximas por Tubo.

a espessura máxima (CM= 90,06%) apresentada na Tabela 2 com a capacidade de medição de cada um dos operadores apresentada na Tabela 3, pode-se concluir que boa parte da variabilidade relacionada aos erros de mensuração das espessuras máximas dos tubos neste

turno está relacionada ao operador 3 cuja variabilidade foi muito acima dos demais. Já o operador 1 apresentou o melhor desempenho considerando o valor da capacidade geral de medição do turno. Pelas cartas de controle pode-se ter uma melhor idéia da capacidade de cada operador.

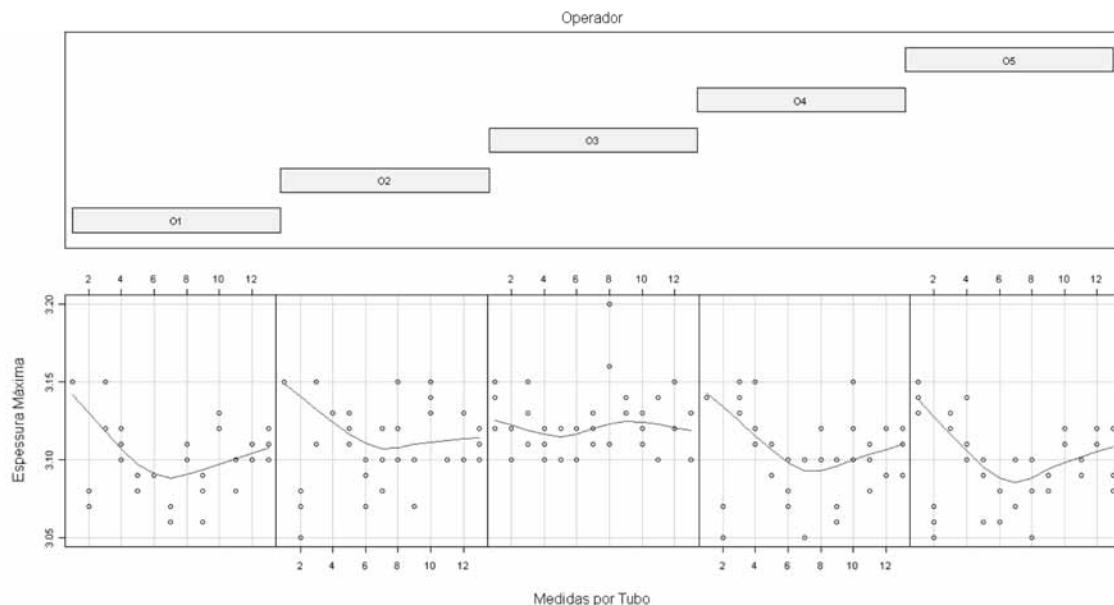


Figura 2: Medições Máximas por Tubo e por Operador.

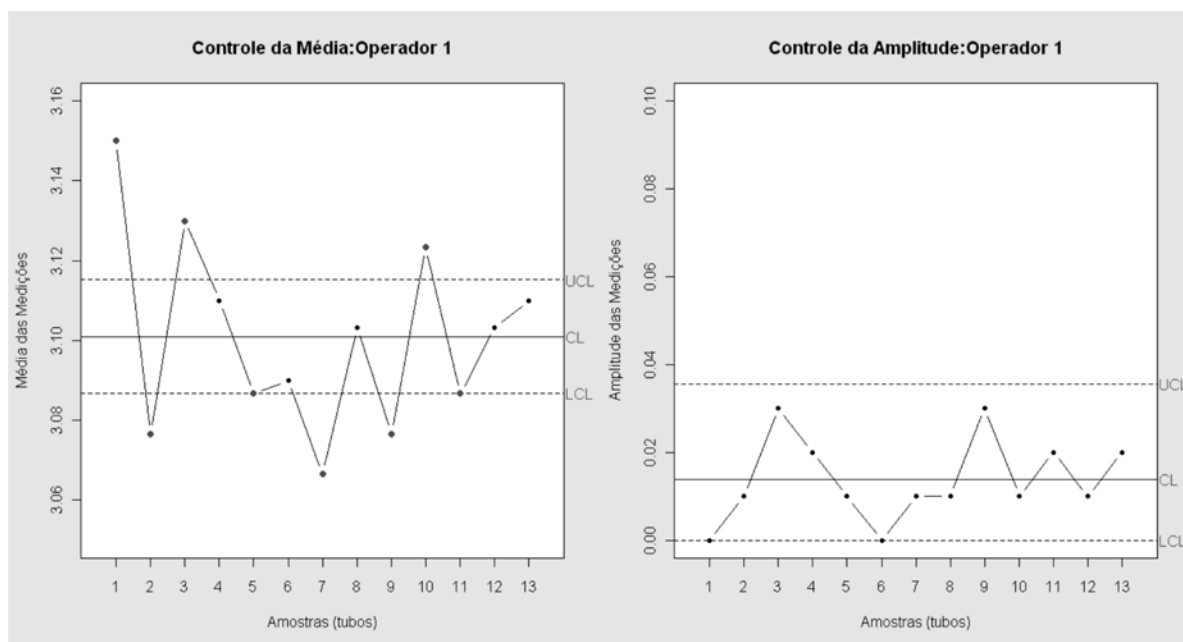


Figura 3: Cartas de controle – Operador 1.

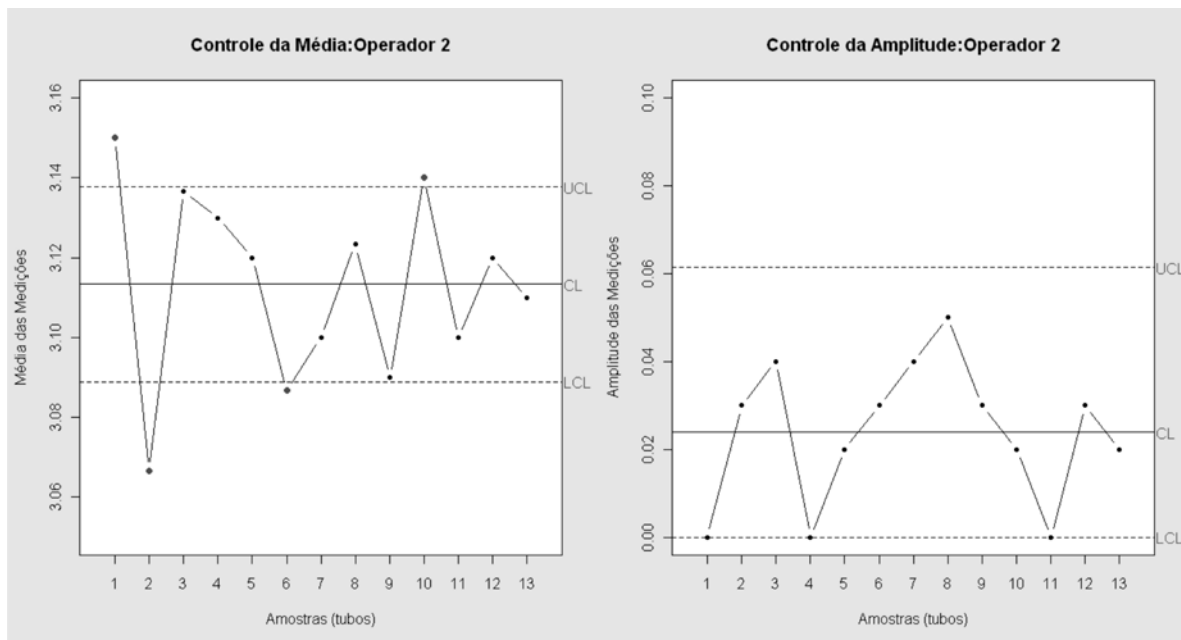


Figura 4: Cartas de controle – Operador 2.

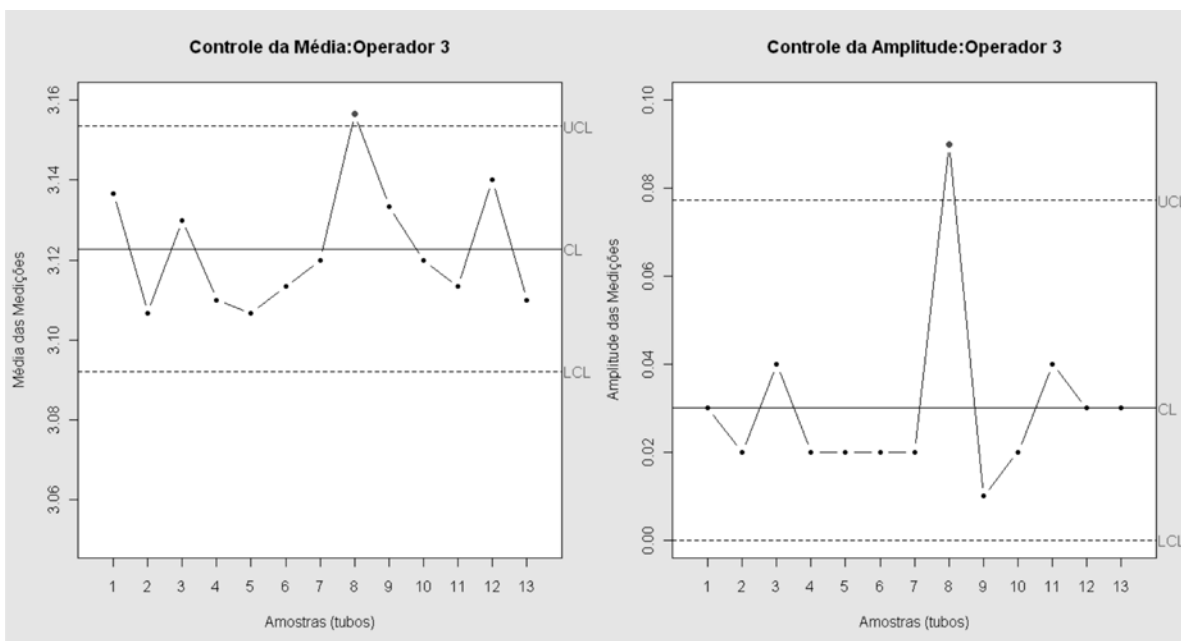


Figura 5: Cartas de controle – Operador 3.

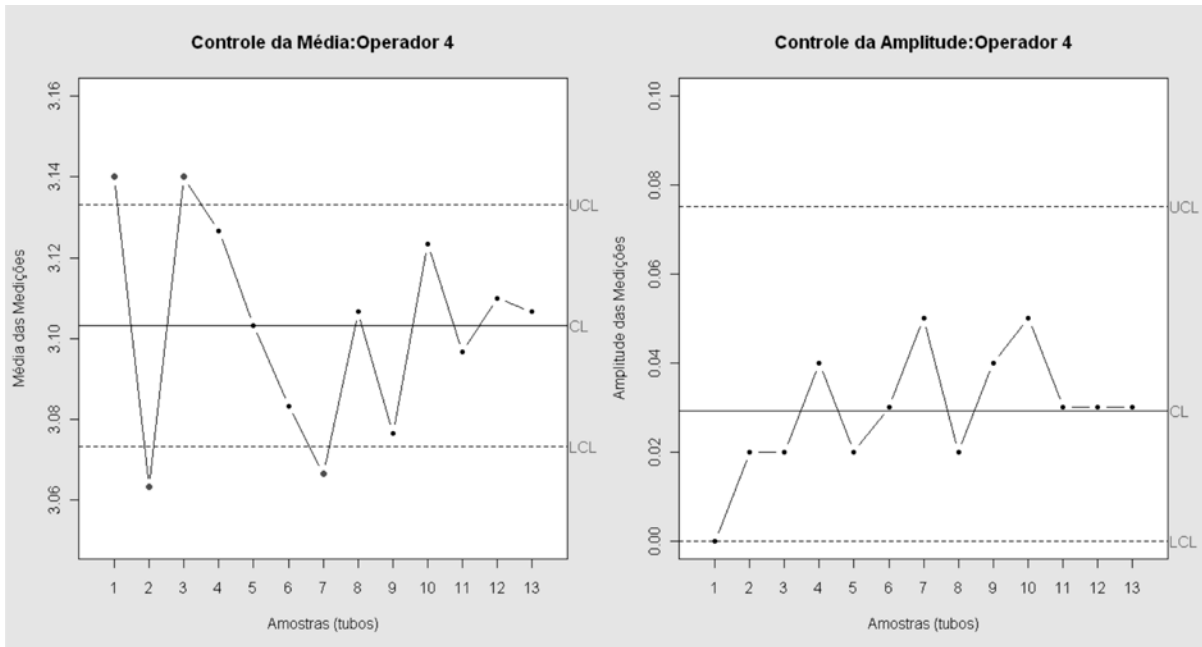


Figura 6: Cartas de controle – Operador 4.

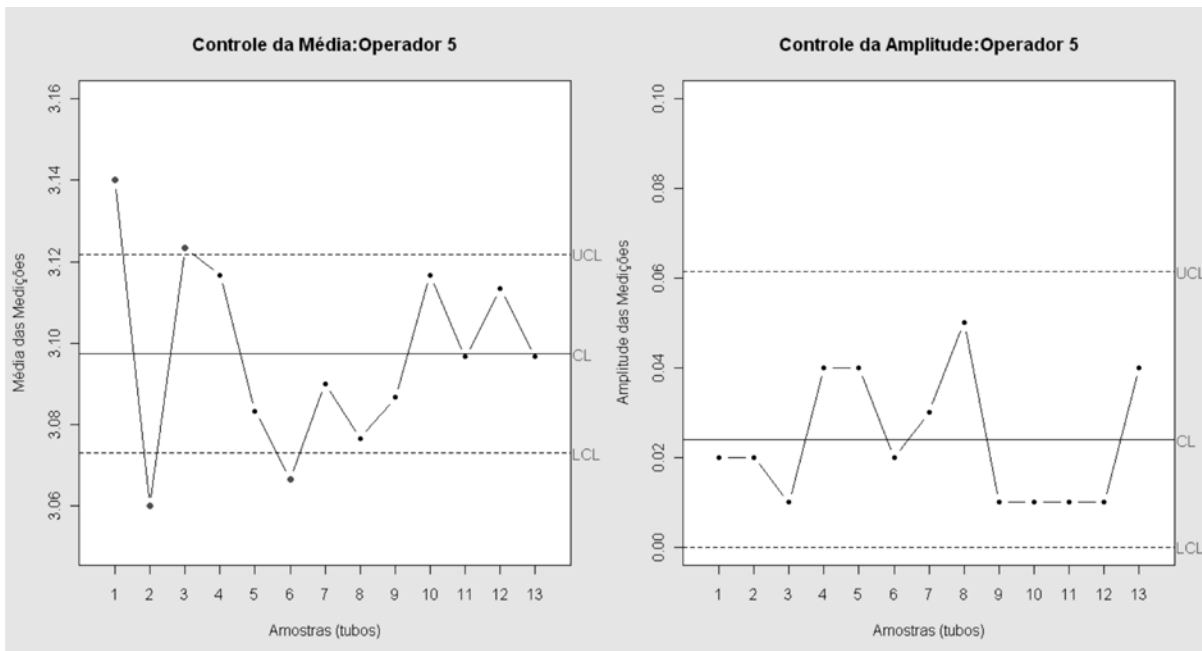


Figura 7: Cartas de controle – Operador 5.

Pelas cartas de controle fica evidente um padrão bastante irregular de medição por parte do operador 3 se comparado com os demais. Pela carta da média, é verificado que o mesmo não conseguiu detectar a diferença mais gritante do processo que é entre os tubos 1 e 2, que foi identificado por todos os demais, também neste gráfico o mesmo operador aponta medida fora do controle no tubo 8 quando não deveria ser. O mesmo operador ainda é o único a apresentar ponto fora do controle na carta de amplitude, sugerindo incapacidade de medição. Por outro lado, o operador 1 se mostra o mais preparado, conseguindo identificar a diferença entre tubos (variabilidade do processo) e apresentar uma boa capacidade de medição, com nenhum ponto fora dos limites na carta da amplitude, sendo seus limites de controle bem mais rígidos (pequena amplitude) que os demais, sinalizando um melhor controle do processo de medição.

Conclusão

Analisou-se a capacidade de medição dos operadores através de dois focos: a perspicácia em identificar as diferenças inerentes de cada tubo e a precisão na medição dos tubos, visto que eles mediram o mesmo tubo mais de uma vez. No geral pode-se afirmar que a capacidade de medição no sistema avaliado está deficitário, com operadores despreparados para atuar neste processo, além das condições de equipamentos e manuseio inadequadas.

Vale ressaltar que no experimento, o próprio processo de medição para a coleta de dados foi passível de alta variabilidade. Há a imprecisão do equipamento de medição, a permutação de equipamentos de medição entre os operadores e mesmo o desgaste dos tubos no decorrer do tempo de coleta dos dados. Sugere-se para os próximos experimentos a utilização de equipamentos de uso pessoal e uma maior agilidade no recolhimento dos dados, utilizando-se, por exemplo, um menor número de tubos para as medições.

Com relação ao processo, sugerem-se como alternativas para a redução dessa variabilidade a aferição periódica dos equipamentos de medição, a ênfase de que os equipamentos de medição são de uso pessoal, treinamento

e seleção dos melhores medidores e uma periódica análise dessa capacidade de medição. Lembrando que, para maior transparência de resultados, essa avaliação deverá ser realizada por uma equipe independente que não trará consigo a propensão à interferência no processo.

Deve-se analisar a possibilidade de se utilizar somente os melhores medidores para as tarefas-chaves, como de regulação da extrusora e inspeção de qualidade, buscando dessa forma maior padronização com consequência redução de variabilidade. Considerando, como exemplo, que somente o operador 1 fosse o responsável pelas medições, neste caso os dados coletados no experimento indicam que a variabilidade do processo devida ao sistema de medição teria uma redução aproximada de cerca de 61%, chegando a níveis bem mais próximos do ideal. O fato é que ter muitos medidores representa uma alta fonte de variabilidade, gastos mais excessivos com treinamento e com material.

BIBLIOGRAFIA

1. Montgomery, D.C.; *Introdução ao Controle Estatístico de Qualidade*, 4ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 2004.
2. Werkema, M.C.; *Ferramentas Estatísticas Básicas para o Gerenciamento de Processos*. 1 ed., FCO: Belo Horizonte, 1995.
3. Venables, W.N.; Smith, D. M. *An Introduction to R: Notes on R: A programming Environment for data analysis and graphics*, 2005. Site <http://www.r-project.org>. Acessado em junho de 2009.
4. Montgomery, D.C., Runger G.C.; *Gauge Capability and Designed Experiments: Part I: Basic Methods*, *Quality Engineering*, 6, 1993a.
5. Montgomery, D.C., Runger G.C.; *Gauge Capability and Designed Experiments: Part II: Experimental Design Models and Variance Component Estimation*, *Quality Engineering*, 6, 1993b.
6. Werkema, M. C. *Avaliação da Qualidade de Medidas*, 1 ed., FCO: Belo Horizonte, 1996.
7. Kume, H. *Métodos Estatísticos para Melhoria da Qualidade*, 1 ed., Editora Gente: São Paulo, 1993.

Emerson Wruck^{1,2*}, Lidiane
J. Michelini¹, Pedro H. S. de
Paula¹, Carlos A. S. Júnior¹,
Danilo M. dos Santos¹ &
Ítalo L. Fernandes¹.

¹ Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas – UEG, CEP 75000-000, Anápolis,GO,Brasil.

² Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CEP 75113-630, Anápolis,GO,Brasil.

*e-mail: wruck.senai@sistemafieg.org.br

Performance de Geomembranas: Agentes de degradação

Paulo M. F. Viana

As geomembranas têm sido largamente utilizadas em barreiras impermeabilizantes nas últimas décadas. Além da boa performance do material, apresentada em situações extremas, o custo-benefício do produto tem favorecido a sua aplicação em diversas obras. Este artigo apresenta os principais aspectos relacionados aos agentes de degradação das geomembranas. Ainda, exemplifica intervalos de confiança e critérios para controle do produto.

Palavras-chave: *Geomembranas; PVC; PEAD; Barreiras impermeabilizantes.*

The geomembranes has been widely used in barriers in recent decades. Besides the good performance of the material presented in extreme situations the cost effectiveness of the product has promoted their application in several situations. This paper presents the main aspects related to the agents of degradation of geomembranes. Also, exemplifies confidence intervals and criteria for control of product.

Keywords: *Geomembranes; PVC; PEAD; Barriers.*

Introdução

Nas últimas décadas a Engenharia, especialmente a Geotécnica, tem experimentado um crescimento admirável com relação à investigação, concepção, execução e acompanhamento de obras. Certamente, considerando os materiais empregados, os geossintéticos representam o maior avanço, exatamente por auxiliarem na redução da prática do experimentalismo empírico tão presente em obras de características singulares como as de solos naturais. Desde 1971, quando produzido o primeiro geossintético brasileiro, até agora, o número de aplicações e a diversidade de produtos revelaram a potencialidade da utilização destes materiais. Os geossintéticos podem ser basicamente utilizados em obras de controle de erosão, drenagem, filtração, reforço, separação, impermeabilização e proteção e atualmente têm-se registrado mais de 400 produtos e cerca de uma centena de aplicações^{1,2}.

O geossintético - G é um produto polimérico (sintético ou natural) industrializado, desenvolvido para aplicação em obras geotécnicas. A família dos geossintéticos reúne Geobarras - GBA, Geocélulas - GL, Geocompostos - GC, Geospaçadores - GSP, Geoexpandidos, Geofôrmas, Geogrelhas - GG, Geomantas - GA, Geomembranas - GM, Georrede, GN, Geotêxteis - GT, Geotiras e Geotubos. A norma ABNT/NBR 12.5533 apresenta a classificação, definições e siglas dos geossintéticos descritos.

Barreiras impermeabilizantes são geralmente empregadas em obras de canais de adução e irrigação, áreas de disposição de resíduos, lagoas de contenção, retenção, esporte e lazer, criação, tanques de armazenamento, silos subterrâneos, praias artificiais, confinamento de áreas contaminadas, etc. Nestas obras, têm-se substituído soluções tradicionais como camadas compactadas de argila, concreto, asfalto ou até mantas impregnadas com substâncias químicas por Geomembranas - GM e/ou Geocompostos Argilosos - GCLs. Além de evitar trincas e grandes deslocamentos de materiais, os geossintéticos podem apresentar inúmeras vantagens quando aplicados adequadamente. As principais vantagens do emprego de GMs como barreiras impermeabilizantes são: redução da espessura das camadas, facilidade de aplicação devido a geometria, elevada flexibilidade, possibilidade de instalação em regiões onde os depósitos de argila

escassos, elevado controle de qualidade durante a fabricação, facilidade de substituição quando apresentar danos e custo competitivo^{4,5,6}.

Quando utilizados como barreiras impermeabilizantes os geossintéticos devem apresentar resistência e durabilidade frente a solicitações de natureza química, biológica, física e mecânica. A ação preventiva da barreira impermeabilizante aliada à capacidade de impedir a migração de fluídos, líquidos ou gases pode ser comprometida quando os requisitos de estabilidade externa e interna não são atendidos. Geossintéticos instalados nesta situação devem apresentar resistência de interface mínima para garantir que os estados limites não sejam atingidos. "A baixa aderência entre as camadas pode causar a ruptura ao longo das interfaces solo-geossintético ou geossintético-geossintético"². O funcionamento inadequado proveniente de uma ruptura de interface interna ou externa pode danificar o sistema de impermeabilização levando a: perdas de materiais, redução excessiva da camada de proteção, deslizamento do material de cobertura, problemas de condutividade hidráulica, perda da resistência, ruptura da camada de proteção com conseqüente vazamento e danos ambientais, etc. Deste modo é de fundamental importância conhecer os principais agentes de degradação que ativam o processo de eficiência do produto. Este trabalho apresenta uma revisão literária sobre esta temática.



Figura 1: Instalação de GMs em obras de proteção de canais e aterros sanitários^{7,8,6}

AS GEOMEMBRANAS - GMS

As geomembranas - GM [GMB] representam um dos maiores grupos dos geossintéticos. São produtos bidimensionais de baixíssima permeabilidade ($k \cong 10^{-12}$ cm/s) basicamente formadas por materiais termoplásticos, elastômeros e asfálticos, cuja matérias-primas mais utilizadas são o PVC (Policloreto de vinila), o PE (Polietileno de baixa - PEBD e alta densidade - PEAD) e

o PP (Polipropileno) e ainda como revestimento externo, o PECS (Polietileno corrossulfonado), o IIR (Copolímero isobutileno-isopreno), o PEC (polietileno clorado), o EDPM (Copolímero-etileno-propileno) e o neoprene. A principal função da GM é a impermeabilização (bloqueio e desvio de fluidos)^{1,3}. As principais GM são constituídas de HDPE (PEAD) e PVC, geralmente podem apresentar a superfície lisa ou rugosa, variando em função da necessidade o padrão da rugosidade. A Figura 2 apresenta os principais tipos de GM.



Figura 2: Tipos de geomembrana

As primeiras utilizações das GMs foram em revestimento de piscinas - 1933 (PVC) e como barreiras impermeabilizantes de estradas e canais em 1939 e 1955 - (PE)^{10,11,12}. Certamente os excelentes desempenhos das aplicações iniciais impulsionaram o desenvolvimento das GMs. A primeira aplicação de GM no Brasil foi em 1983, na obra da Alcoa Alumínio S/A – São Luiz/MA. Nesta obra foram instaladas mais de 500 mil m² para impermeabilização de lagoas de rejeito de bauxita. Obras relevantes de revestimento impermeabilizante em Sorocaba/SP - 1997 (tanques de água de incêndio), em Itiquira/MT - 2002 (canais de adução) e em Barbacena/PA – 2002 (Bacias de deposição de rejeitos) são citadas¹. A GM pode ainda ser protegida por uma camada de geotêxtil não-tecido como utilizado na AHE Itiquira (Dreno de Base) – Mato Grosso/MT (100 mil m²), no aterro de Disposição de Resíduos Industriais da empresa ICI do Brasil – Paulínia/SP (1,6 mil m²) e no sistema de impermeabilização de passagens subterrâneas, como a instalação próxima ao Shopping Rio-Sul – Rio de Janeiro/RJ (8,1 mil m²).

Finalmente, para correta aplicação de GMs em obras de barreiras impermeabilizantes deve-se verificar: a resistência das interfaces internas e externas, produção (composição molecular, espessura, densidade, índice de fluidez, dureza e estabilidade dimensional), transporte,

instalação, serviço e desempenho (resistência a tração, punção – estática e dinâmica, rasgo, resistência química e durabilidade, permeabilidade adequada, etc). Além disso, a GM deve apresentar resistência à radiação ultravioleta, química, degradação biológica, térmica, resistência a soldas e a fissuração.

PERFORMANCE – AGENTES DE DEGRADAÇÃO

Para que o produto seja utilizado em uma determinada obra é necessário avaliar a sua performance frente aos agentes que podem causar perda de funcionalidade e desempenho durante a instalação e a longo prazo. As etapas que precedem à especificação do produto segundo normalizações específicas são: a caracterização, a avaliação de desempenho e durabilidade⁴. Na etapa de caracterização são realizados ensaios de espessura, densidade, massa por unidade de área, tração, calorimetria diferencial de varredura – DSC, Análise termogravimétrica – TGA, análise termomecânica – TMA, índice de fusão – MFI, teor de solventes, dureza, extraíveis, teor de cinzas, tempo de oxidação - OIT, teor de negro de fumo – PE e dispersão de negro de fumo – PE. Nesta fase o material deve apresentar valores dentro de limites aceitáveis para a aplicação.

A performance do material é avaliada mediante ensaios normalizados de laboratório de desempenho e durabilidade. Os ensaios de desempenho são: resistência ao rasgo, estouro e puncionamento, cisalhamento, fluência, expansão térmica, estabilidade dimensional e permeabilidade (água e vapor). Um outro aspecto que deve ser considerado é a resistência da emenda, que neste caso deve ser avaliada segundo os ensaios: Ponto de escoamento mecânico, cisalhamento, descolamento, pressurização, aplicação de ar, vácuo, impedância e ressonância ultra-sônica. Finalmente, em relação à durabilidade, os principais ensaios são: abrasão, exposição à intempérie, envelhecimento térmico e por ozônio, exposição ao calor, radiação UV, resistência química e biológica e fissuramento sob tensão – PE¹⁴.

Os principais agentes de degradação das GMs são: a) Mecânicos – devido ações ambientais ativas – vento, sobrecargas acidentais, cargas estáticas e dinâmicas que provocam rasgo, punção, estouro, cisalhamento, fluência, expansão, abrasão, fissuramento (stress cracking - SC), descolamento e escoamento mecânico,

b) Térmicos – variações de temperatura que provocam expansão, fluência, perda de estabilidade, amolecimento, enrijecimento e c) Químicos e Biológicos – radiações diversas, radiação UV, raios infravermelhos, volatilização, deslaminção, ozônio, oxidação e ações químicas diversas (ex: biodegradação de microorganismos) que provocam envelhecimento, fissuramento, descoloração, enrijecimento, etc. Estas ações podem ser intensificadas em função da interação com o sistema devido fatores de operação, como exemplo, quando a manta é instalada em um sistema agressivo e com recalques diferenciais. Em relação aos agentes biológicos, estes podem contribuir para a intensificação de outros agentes, como exemplo, o crescimento de raízes ou ações de animais que pode favorecer a perda da resistência estrutural da manta, nestes casos, é de fundamental importância avaliar de modo específico a intensidade de cada evento.

Como exemplo, apresenta-se na Figura 3 a variação do módulo secante (rigidez) com o tempo para 100% de deformação de amostras exumadas de GM de PVC de 0,8mm. Apesar de atender a especificação normativa, para este caso, de 5,3 kN/m é evidente a variação sofrida no material devido aos agentes de degradação.

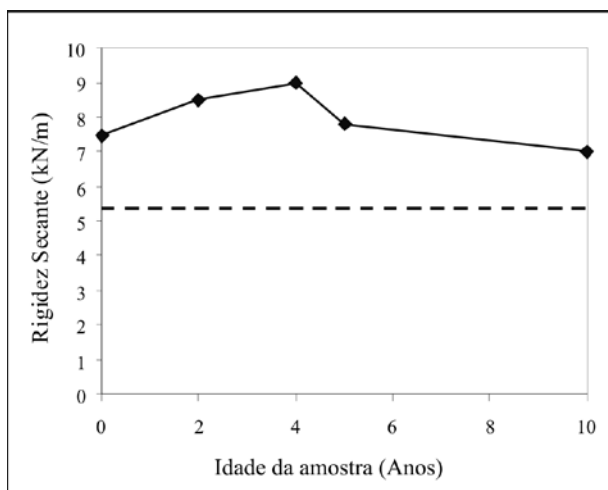


Figura 3: Variação do módulo secante (rigidez – direção longitudinal) com o tempo para 100% de deformação de amostras exumadas de GM de PVC¹⁵.

INTERVALOS DE CONFIANÇA E CRITÉRIOS DE CONTROLE

Os intervalos de confiança são diferenças aceitáveis

para as principais variáveis de performance do material após exposição a um agente de degradação. A Tabela 14 apresenta intervalos de confiança das principais propriedades das GMs (PEAD e PVC) após exposição a resíduos e/ou lixívias.

Tabela 1: Valores limites de diferentes ensaios de GM incubadas⁴.

Propriedades		Resistente	Não - Resistente
PVC			
Taxa de permeabilidade	g/m ² /h	<0,9	<0,9
Peso	%	<10	>10
Volume	%	<10	>10
Resistência à tração	%	<20	>20
Alongamento na ruptura	%	<30	>30
Módulos (100 e 200 %)	%	<30	>30
Resistência a dureza	%	<10	>10
PEAD			
Taxa de permeabilidade	g/m ² /h	<0,9	=0,9
Peso	%	<2	=2
Volume	%	<1	=1
Resistência à tração	%	<20	=20
Alongamento no escoamento	%	<30	=30
Módulos	%	<30	=30
Resistência a o rasgo	%	<20	=20
Resistência ao puncionamento	%	<30	=30

Associado ao controle de laboratório é de fundamental importância garantir que durante a fabricação os produtos utilizados como matérias-primas atendam as especificações normativas. Ainda, deve-se garantir que durante instalação e vida útil sejam realizados ensaios de controle de qualidade/inspeção. Os principais métodos empregados para caracterizar as matérias-primas empregadas, bem como, as vantagens e desvantagens de cada um são apresentados em literatura específica¹⁴.

Um rigoroso controle de qualidade dos produtos durante a fabricação (CQF) e instalação (CQI), bem como a garantia de qualidade da fabricação e instalação (GQF e GQI) é de fundamental importância⁴. Além da garantia e do controle deve-se garantir que as propriedades do material especificado sejam aquelas presentes no produto entregue na obra, ou seja, que produto seja conforme o

especificado. A conformidade é um importante aspecto do projeto e deve atender a uma frequência de ensaios pré-definida pelo responsável técnico.

Exemplos de especificação mínima de ensaios para atender os requisitos de conformidade, bem como, a relação de propriedades e parâmetros para o controle de instalação podem ser obtidos na literatura¹⁴.

Conclusões

Durante a fabricação, transporte, instalação e vida útil as GMs podem ser afetadas por diversos fatores que podem contribuir para redução da sua performance. O correto entendimento dos agentes de degradação predominantes é de fundamental importância para definir as características do material a ser utilizado.

Os agentes de degradação são: Mecânicos, térmicos, químicos e biológicos. A atuação e associação destes agentes irão produzir efeitos novos que devem ser considerados de modo que o material atenda os critérios de qualidade e de garantia necessários para o seu bom desempenho.

É de fundamental importância considerar intervalos de confiança para aplicações específicas de modo que seja garantida a boa utilização do material. Deste modo, o acompanhamento mediante ensaios de laboratório e campo é essencial.

Neste contexto, o material deve apresentar os requisitos de conformidade para que suas propriedades sejam garantidas durante a instalação.

BIBLIOGRAFIA

1. Aguiar, P.R.; Vertamatti, J.C.; *ABINT. Manual Brasileiro de Geossintéticos*, Edgard Blücher: São Paulo, 01, 2004.
2. Viana, P.M.F.; Palmeira, E.M.; Internal Report, Graduate Programme of Geotechnics, University of Brasilia, Brazil. 2008, 57p.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas; Geossintéticos – Terminologia, ABNT: São Paulo, disponível em: <http://www.abnt.org.br>. 2003.
4. Koerner, R.M.; *Designing with Geosynthetics*, 4 ed., Prentice Hall: New Jersey, 1998.
5. Viana L.; H.N.; Palmeira, E.M.; Seminário de

Qualificação em Geotecnia, UnB. 2006.

6. Jennyever (HK) INT'L TRADING CO.; Bentonite Geosynthetic Clay Liners. Disponível em: www.jennyever.com/products/gcl/gcl.htm consultado em: 07/08/2008.
7. Bidim Informa; *Informativo - Apresentação*. BIDIM: São Paulo, 4, 2003.
8. Bidim Informa; *Informativo n.55*. BIDIM: São Paulo, 4, 2004.
9. Bell, J.R.; Yoder, E.J.; Proceedings of the Highway Research Board, HRB: Washington, 1957, 36, 713.
10. Staff, C.E.; *Proceedings of the I International Conference on Geomembranes*. ICG: Denver, 1, 5, 1984
11. Hawkins, G.; *Proceedings of the I International Conference on Geomembranes*. ICG: Denver, 1, 15, 1984
12. Sharma, H.D.; Lewis, S.P.; *Waste Containment Systems, Waste Stabilization and Landfills: Design and Evaluation*, John Wiley & Sons, 558, 1994.
13. Lodi, P.C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
14. Newman, E.J.; Stark, T.D.; *Geosynthetics International*, 2009, 16, (2), 1072-6349, 12p.

Paulo Márcio Fernandes Viana*¹

¹ Curso de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Goiás – UnUCET/UEG. Rodovia BR153, Arco Verde, 750001-970 Anápolis, GO, Brasil.

*e-mail: paulo.viana@ueg.br

Telefone: +55(62) 3328-1160

Avaliação Físico-Química da Qualidade da Água, Relação com uso do Solo na Bacia do Ribeirão Santo Antônio

Sandro M. Pimenta, Claudia V. de Lima & Tiago G. Ribeiro

O processo de ocupação urbana no município de Aparecida de Goiânia contribuiu para geração de impactos nos recursos naturais e meio social. Na década de 80, loteamentos foram regularizados sem a implantação de infraestrutura. O córrego Santo Antonio é a principal drenagem do município, ocupando 54% da área total deste. Realizou-se a avaliação físico-química da qualidade das águas do córrego Santo Antonio, identificando os impactos e correlacionando-os com o uso do solo. A avaliação foi realizada pela determinação de 11 pontos de amostragem, e 15 parâmetros de qualidade. As análises físico-químicas foram feitas no Laboratório de Geoquímica da UnB.

Palavras-chave: *Análise Físico-Química, Qualidade da Água, Uso do Solo.*

The process of urban occupation in the city of Aparecida de Goiânia contributed to generation of impacts on natural and social environment. In the 80s, lots were settled without the deployment of infrastructure. river Santo Antonio is the main drainage of the city, occupying 54% of the total area. There was a physical-chemical assessment of water quality of the river Santo Antonio, identifying impacts and correlating them with the use of soil. The evaluation was performed by determination of 11 sampling points and 15 parameters of quality. The physicist-chemistries analyses have been made in the Laboratory of Geochemistry of the UnB.

Key words: *Physical-Chemical Assessment, Water Quality, Soil Use.*

Introdução

A área avaliada refere-se à bacia hidrográfica do Córrego Santo Antônio, localizada no município de Aparecida de Goiânia/GO, região sul do aglomerado urbano de Goiânia. O município dista aproximadamente 11 km da capital Goiânia, possui área total aproximada de 292 km², com altitude em torno de 808 metros, sendo a segunda maior cidade em população do estado de Goiás (Figura 1).

O crescimento populacional do município, segundo o censo do IBGE, no período de 1996 a 2004, foi de 51%, conseqüentemente cresce a demanda por recursos naturais, intensificando os impactos ambientais gerados pelo uso e ocupação do ambiente urbano.

O município possui clima, segundo a classificação de Koeppen (1948), tipo Aw, tropical úmido, caracterizado por duas estações bem definidas: uma seca (maio a agosto) e outra chuvosa (outubro a abril). A temperatura média anual é de 22°C.

O córrego Santo Antônio é a principal drenagem do município de Aparecida de Goiânia, possui extensão aproximada de 28,33 km e atravessa o município desaguando no Rio Meia Ponte. Sua bacia representa cerca 54% da área total do município contendo

praticamente toda a área urbana. Os principais tributários são os Córregos: Itapoá, Granada, Tamanduá, Barreiro, Almeida e da Lagoa.

A geologia da área da bacia é representada por rochas metamórficas do Grupo Araxá, inseridas no contexto morfológico do Planalto Central Goiano, mais especificamente, na subunidade Planalto Rebaixado de Goiânia¹.

Foram identificados quatro grupos de solos principais, sendo eles: Latossolos Vermelhos, Cambissolos, Neossolos Litólicos e Gleissolos, todos distróficos. Há predominância dos Latossolos e dos Cambissolos, em menor proporção os Neossolos Litólicos e em pequenas ocorrências os Gleissolos².

A obtenção de informações integradas sobre um corpo de água avaliado depende basicamente do estudo das interações que ocorrem entre os fatores do meio físico e antrópicos. Estas interações estão vinculadas a uma escala temporal, refletindo um comportamento dinâmico e imprevisível, intrínseco a cada ambiente.

A pesquisa visa uma avaliação físico-química quanto à qualidade das águas do córrego Santo Antônio, identificando os principais impactos ambientais e passivos, correlacionando-os com o uso e ocupação do solo na bacia.

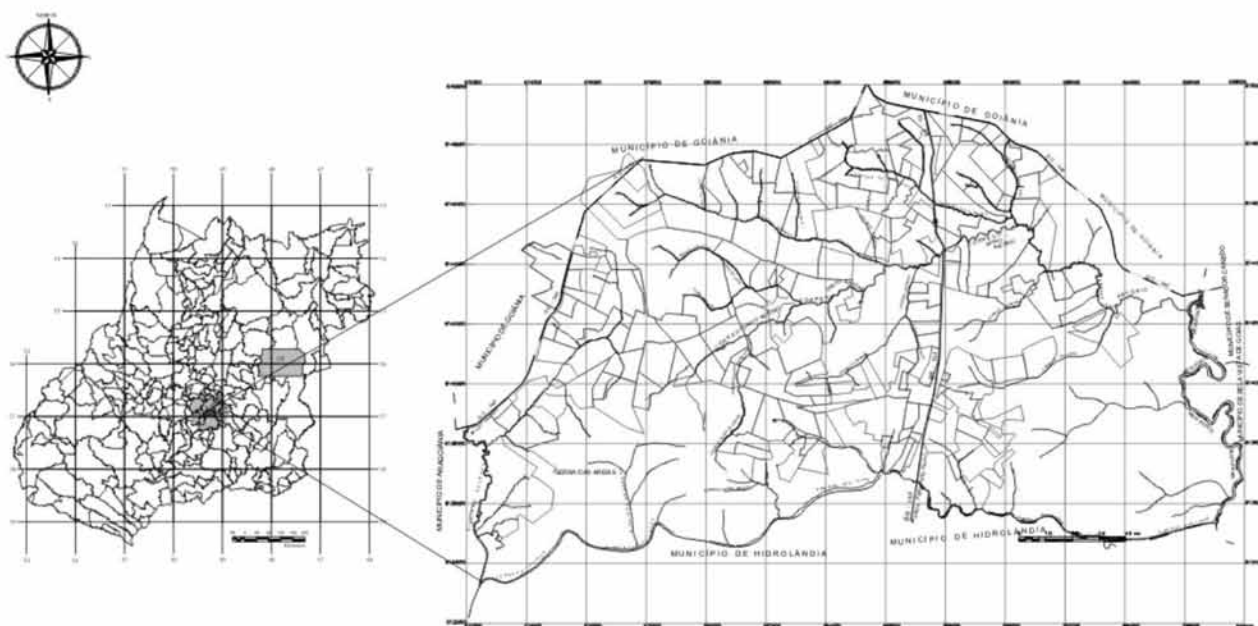


Figura 1: Localização do município de Aparecida de Goiânia.

Materiais e Métodos

O desenvolvimento da pesquisa ocorreu em etapas sucessivas, buscando o entendimento do problema (conceitos, caracterização detalhada da área) e das metodologias de estudo, prosseguindo com as etapas de campo e laboratório visando à delimitação do tema e contemplação da problemática da pesquisa.

1ª Etapa - Levantamento Bibliográfico e Operacionalização da Pesquisa

Na primeira etapa da pesquisa buscou-se identificar a área de interesse do estudo, as características do meio físico e o seu recorte espacial, bem como foram definidas as técnicas e métodos operacionais para a etapa seguinte da pesquisa. Foram levantadas as características do meio físico da área e o processo de ocupação da bacia do Santo Antônio. Esta fase da pesquisa foi baseada nos procedimentos habituais de levantamento bibliográfico – levantamentos, leitura, estudos da área, fichamentos, elaboração de textos críticos e artigos.

2ª Etapa – Elaboração do Mapa de Uso do Solo

A elaboração do mapa de uso do solo da bacia do Santo Antônio deu-se a partir dos dados orbitais de sensoriamento remoto através de imagens de satélite multiespectrais, que trazem informações sobre a bacia hidrográfica e suas características de cobertura e dinâmica da paisagem.

Foram utilizadas como referências imagens CBERS2, resolução espacial 20 x 20m bandas 243 - RGB, mosaicada e recortada segundo corte cartográfico 1:250.000, geração 24/04/2007, a fonte usada foi da base de dados do SIG-Goiás disponível na Superintendência de Geologia e Mineração.

O procedimento de classificação utilizada no mapa de uso do solo da bacia do Santo Antônio foi à classificação supervisionada, a qual definiu as classes de interesse, onde os pixels das imagens foram enquadrados dentro das classes pré-definidas e calculados parâmetros estatísticos que as descreveram. Este método foi adotado devido ao conhecimento prévio da área de estudos com validações em campo.

3ª Etapa – Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos de Qualidade da Água

Para a determinação da qualidade da água foram selecionados 11 parâmetros físico-químicos de qualidade das águas para a bacia hidrográfica do Santo Antônio: pH, Condutividade Elétrica (C.E), Sólidos Totais Dissolvidos (STD), Cor, Turbidez, Dióxido de Carbono, Alcalinidade, Nitrato, Cloreto, Amônio e Salinidade. As variações dos parâmetros representam o estado de qualidade da água na bacia do Santo Antônio.

A frequência de amostragem de água na bacia do Santo Antônio foi definida em uma campanha de campo no período seco e outra no período chuvoso. As amostragens foram realizadas de acordo com o ciclo hidrológico da região.

A seleção dos pontos de amostragem ocorreu a partir da análise dos seguintes critérios: lançamentos de efluentes ao longo da bacia, incidência de tributários na rede de drenagem, possíveis fontes de poluição identificadas pela avaliação do uso e ocupação do solo e acessibilidade dos pontos selecionados.

A primeira amostragem foi realizada no período chuvoso e para esta foram determinados 9 pontos georeferenciados. A coleta foi realizada no dia 23/02/2007, apresentando dia ensolarado, sem a presença de nuvens, com temperatura máxima para o dia de 33°C registrada pela estação Goiânia do INMET.

A segunda amostragem ocorreu no período seco nos 9 pontos georeferenciados do período chuvoso, acrescidos de 2 pontos. Estes pontos foram incluídos na segunda amostragem em função dos resultados anteriormente obtidos. A coleta do período seco ocorreu no dia 24/09/2007, apresentando dia ensolarado com presença de nuvens e temperatura máxima 26 °C registrada pela estação Goiânia do INMET.

Os pontos de amostragem dos períodos seco e chuvosos são apresentados na Tabela 1 e especializados conforme a Figura 2.

As coletas e a preservação das amostras analisadas seguiram as normas técnicas determinadas pela ABNT NBR 9898/1987³, preservadas, acondicionadas em frascos apropriados e enviadas para o laboratório para realização das análises.

Os parâmetros temperatura, pH, C.E, STD e salinidade, foram avaliados em campo com a utilização

do aparelho Hach sensION 156. Os demais parâmetros foram analisados no Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília. As análises de turbidez, cor e dióxido de carbono foram determinadas pelo

Spectofotometro Hach DR 2000. A alcalinidade foi determinada pelo método da titulação potenciométrica. Os íons cloreto, nitrato e amônio foram determinados através de cromatografia líquida com o aparelho Dionex

Tabela 1 - Bacia hidrográfica do Santo Antônio, pontos de amostragem e referência de localização.

PONTO	OORDENADAS UTM	ALT. (M)	REFERÊNCIA	
P1	0679066	8139983	818	Nascente Principal do Santo Antônio – Ponte da Avenida 21 de Abril, Bairro Nova Cidade.
P2	0679404	8140514	803	Próximo ao gabião da Rua Edinom Pereira bairro Nova Cidade, após nascente secundária do Bairro Tiradentes.
P3	0682637	8143015	768	Final da Rua Maria Arruda, bairro Veiga Jardim IV abaixo da passagem de ferro para pedestre sobre o Córrego Santo Antônio.
P4	0683439	8142683	762	Ponte caída da Avenida escultor Veiga Valle, bairro Veiga Jardim.
P5	0685679	8143498	737	Próximo ao anel viário em frente ao Pólo Industrial Goiás Córrego Santo Antônio.
P6	0688428	8144539	723	Ajusante do Country Club Br 153, Córrego Santo Antônio.
P7AM	0655346	8147202	772	Amontante do ponto 7, Córrego do Almeida
P7	0686272	8147083	768	Avenida São Paulo, bairro Jardim Maria Inês, ajusante da ETE Cruzeiro do Sul, Córrego do Almeida.
P7AJ	0686962	8146707	763	Ajusante do ponto 7 Córrego do Almeida
P8	0690704	8145091	706	Pedreira Araguaia, Córrego Santo Antônio.
P9	0692994	8142732	693	Aterro sanitário municipal, Córrego Santo Antônio.

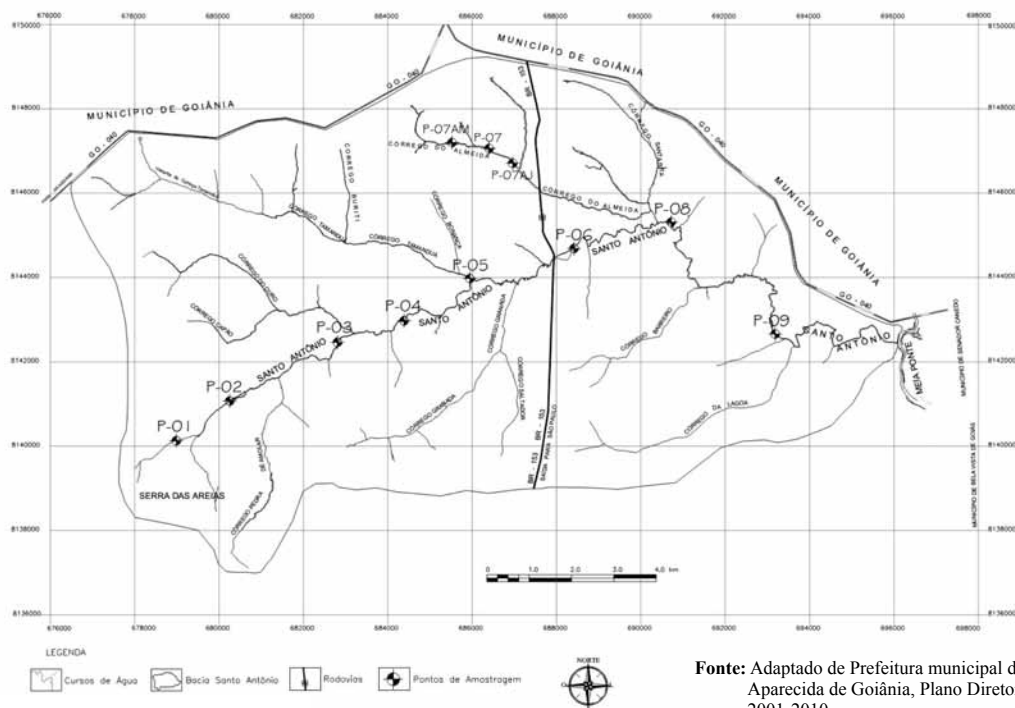


Figura 2: Bacia hidrográfica do Santo Antônio, pontos de amostragem e referência de localização.

ICS-90.

4ª Etapa - Tratamento dos Dados

Os dados obtidos na avaliação dos parâmetros físico-químicos nos períodos seco e chuvoso foram tratados preliminarmente com testes da estatística descritiva paramétrica, sendo utilizados a média harmônica da variação quantitativa dos parâmetros, o desvio padrão (σ) dos valores obtidos nos pontos de amostragem, o coeficiente de variação e a definição dos valores “outliers”, que identificam as anomalias acima do intervalo (média + 2σ)^{4,5,6}. Após o tratamento preliminar dos dados, utilizou-se o método da correlação de Spearman (R) entre os parâmetros físico-químicos. Este é um método não-paramétrico usado em casos que os dados apresentam-se dispersos, com alguns pontos da amostra bem distantes dos demais e quando estes não pertencem a uma escala de medida padrão, porém, possuem uma ordenação.

Resultados e Discussões

No início da década de 80, Aparecida de Goiânia passou a ser alvo de inúmeros assentamentos promovidos, principalmente, pelo Governo do Estado, atingindo um dos maiores índices de crescimento populacional do Brasil, 19,5% ao ano⁷.

No período de 1980 a 1998, com a política de assentamento promovida pelo Estado, mais de 80 mil pessoas foram transferidas para áreas públicas estaduais, que foram usadas para assentamentos em Aparecida de Goiânia. A população total em 1980 era de 42.597 habitantes. Em 1991 este contingente aumentou para 178.483 habitantes, sendo que 175.505 residiam em área urbana e apenas 2.821 em área rural⁸.

O crescimento do município de Aparecida de Goiânia deve-se também à proximidade com a capital e especificamente devido às restrições ao parcelamento do solo em Goiânia, tanto que, praticamente, toda a área física do município encontra-se parcelada.

O desafio do ordenamento municipal consiste em compatibilizar as necessidades antrópicas relativas à ocupação e ao uso do solo com a capacidade de suporte do meio físico. O conhecimento das vulnerabilidades e potencialidades ambientais é fator determinante para a construção das propostas de ocupação e uso do solo e a partir de sua análise decorrem as orientações e restrições

à apropriação e expansão municipal.

No mapa de uso e ocupação atual da bacia do Córrego Santo Antônio (Figura 3) foram identificadas 4 classes de uso para a bacia, sendo elas: vegetação herbácea, solo exposto, vegetação e área urbana.

A classe vegetação herbácea considera os terrenos desocupados, praças ou parques, as áreas alagadiças, providas de vegetação herbácea e arbustiva, que ocorrem no ambiente urbano, e áreas destinadas a pastagens e terrenos em pousio, com vegetação herbácea e arbustos, que ocorrem em meio rural⁹. Nesta classe estão incluídos fragmentos de área de pastagens, a grande maioria já utilizada para expansão urbana do município. Representam aproximadamente 14,54% ou 22,90 km² da área total da bacia, com maior representação a leste da bacia.

A classe solo exposto compreende terrenos desprovidos de vegetação, com áreas submetidas a terraplenagem e áreas recentemente utilizadas para a expansão urbana do município. Constitui-se de loteamentos aprovados e lotes ainda não ocupados, mas com a vegetação completamente removida. Representam 2,05% ou 3,22 km da área total da bacia.

Na classe vegetação estão incluídos fragmentos de matas representadas por matas ciliares (originalmente Florestas Estacional semi-decídua). Pode-se observar pelo mapa de uso do solo manchas desse tipo de vegetação seguindo em parte algumas drenagens da bacia sendo que as maiores ocorrências encontram-se próximas ao deságüe no Rio Meia Ponte. Representam aproximadamente 14,16% ou 22,28 km² da área total da bacia.

A classe área urbana é representada por todas as áreas ocupadas e edificadas dentro da bacia, incluindo os principais centros comerciais do município, os bairros de maiores densidades demográficas, o distrito agro industrial, a estação de tratamento de esgoto Cruzeiro do Sul e as infra-estruturas urbanas. Representam aproximadamente 69,25% ou 109,00 km² da área total da bacia. A Tabela 2 apresenta o cálculo de áreas das classes identificadas para o uso do solo no ano de 2007 na bacia do córrego Santo Antônio.

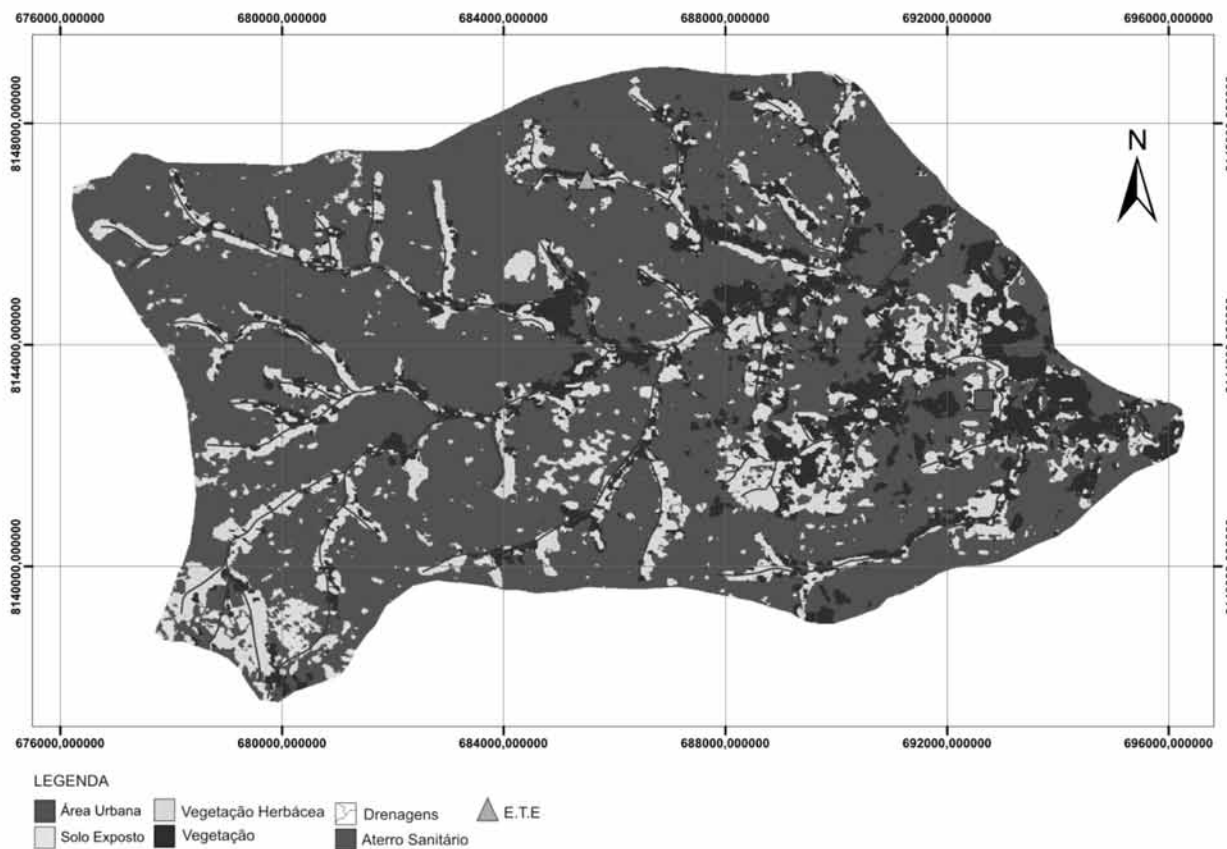
Na bacia do córrego Santo Antônio foram identificados passivos e impactos ambientais relacionados com o uso do solo, decorrentes do processo de ocupação urbana

ocorrido nas últimas décadas. Em diversos pontos da bacia há lançamentos de efluentes, ocupações no fundo de vale, extração de areia, lançamento de resíduos sólidos, processos erosivos, assoreamentos, remoção da vegetação, dentre outros impactos. Muitos destes impactos são decorrentes do processo desordenado e predatório de uso e ocupação do solo envolvendo muitas vezes áreas impróprias para urbanização^{2,6,10,11}.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos dos períodos chuvoso e seco avaliados na bacia hidrográfica do córrego Santo Antônio são demonstrados nas Tabelas 3 e 4 a exceção do ponto 7. Este foi analisado separadamente por ter apresentado as maiores anomalias nos parâmetros avaliados, com variação em torno de 104, impossibilitando o tratamento estatístico utilizado nos demais pontos.

Tabela 2 - Distribuição das classes identificadas no mapa de uso do solo.

CLASSES	ÁREA (KM²)	ÁREA (%)
Vegetação Herbácea	22,90	14,54
Solo Exposto	3,22	2,05
Vegetação	22,28	14,16
Área Urbana	109,00	69,25
Total	157,40	100



Fonte: SIG - Goiás, base de dados imagens CBERS2, INPE, Classificação Supervisionada.

Figura 3: Uso do solo bacia do córrego Santo Antônio, 2007

Os pontos 1, 2, 3 e 4 estão localizados próximos às áreas de nascente e recebem influência da área urbana. A área que drena para o ponto 5 é influenciada pela

área urbana e áreas industriais do município. O ponto 6 está localizada em área urbana, com alta densidade ocupacional, o ponto 8 recebe influência das zonas de

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas na bacia do Santo Antônio em Aparecida de Goiânia - Período Chuvoso – Coleta 23/02/2007.

PARÂMETROS	PONTOS									Conama	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação	Outliers
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P9						
pH	6,1	6,4	6,3	6,7	6,4	6	6,6	6,1	6,0 -9,0	6,3	0,24	3,7%	6,8	
Condutividade Elétrica (µS/cm)	63,5	92,2	101	87,5	102,5	107,4	134,1	138,7	-	97,9	24,4	24,9%	146,8	
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	28,6	40,2	42,2	37,5	42,8	44,7	56,8	58,7	500	41,9	9,8	23,4%	61,6	
Cor (uH)	55	51	261	189	210	531	362	517	75	137,3	185,8	135,3%	508,9	
Turbidez (uT)	9	10	55	41	53	127	89	131	100	26,7	47,4	177,5%	121,6	
Dióxido de Carbono (mg/L)	23,9	18	22,9	22,9	22,5	23,9	21,8	23,2	-	22,2	1,9	8,5%	26	
Alcalinidade (mg/L)	24,4	27,6	32,8	31,2	31,6	32	42	41,6	-	31,9	6,1	19,2%	44,2	
Nitrato (mg/L)	0,23	3,9	0,1	1,2	8,2	7,1	1,8	2,5	10	0,48	3	637,5%	6,6	
Cloreto (mg/L)	0,59	3,4	0,79	1,5	1,8	2,9	4,5	4,3	250	1,5	1,5	101,3%	4,6	
NH ₄ (mg/L)	0,21	0,17	0,6	0,46	0,52	1	1,6	1,3		0,42	0,54	128,5%	1,5	
Salinidade (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas na bacia do Santo Antônio em Aparecida de Goiânia - Período Seco - Coleta 24/09/2007.

PARÂMETROS	PONTOS									Conama	Média Harmônica	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação	Outliers
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P9						
pH	7	7	7,2	7,8	7,5	7,3	7,1	7	6,0-9,0	7,2	0,27	3,7%	7,8	
Condutividade Elétrica (µS/cm)	67,1	374	792	192	255	315	1547	433	-	234,6	474,8	202,3%	1184,2	
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	31,6	180	387	92	122	152	769	209	500	111,8	236,9	211,8%	585,7	
Cor (uH)	17	11	10	9	11	13	22	40	75	13,3	10,3	77,6%	34	
Turbidez (uT)	5	3	8	6	8	14	7	8	100	6	3,2	53,1%	12,4	
Dióxido de Carbono (mg/L)	1,7	1,7	0	0	0	0	0	1,7	-	-	0,91	-	-	
Alcalinidade (mg/L)	41,6	31,2	54,4	41,6	46	59,2	81,2	60	-	48,1	15,3	31,9%	78,9	
Nitrato (mg/L)	0,3	2,2	0,6	0,4	1,1	0,5	1,5	1,9	10	0,66	0,73	110,6%	2,1	
Cloreto (mg/L)	4,5	8,4	8,2	8,4	8,3	9	14,9	16,7	250	8,6	3,9	45,7%	16,5	
NH ₃ (mg/L)	0,05	0,04	0,18	0,04	0,36	0,55	2,4	2,2		0,09	1	1111,1%	2	
Salinidade (%)	0	0,1	0,4	0	0,1	0,2	0,8	0,2	-	-	0,26	-	-	

pedreiras e o ponto 9 está localizado na área de influência do aterro sanitário municipal.

Os pontos avaliados apresentaram pH levemente ácido variando de 6,05 a 6,72 com uma média harmônica de 6,36 e um baixo coeficiente de variação (3,37%) e não apresentaram valores outliers para o período chuvoso. No período seco houve uma pequena alteração nesse parâmetro apresentando uma média harmônica de 7,29, porém ao longo dos pontos de amostragens manteve um baixo coeficiente de variação (3,70%) e, somente o ponto 4 apresentou valor pouco acima do outliers, mas dentro das recomendações da Resolução do CONAMA (Figura 4).

A avaliação do pH demonstra um aumento da acidez das águas durante o período chuvoso, consequência da precipitação de materiais em suspensão na atmosfera e

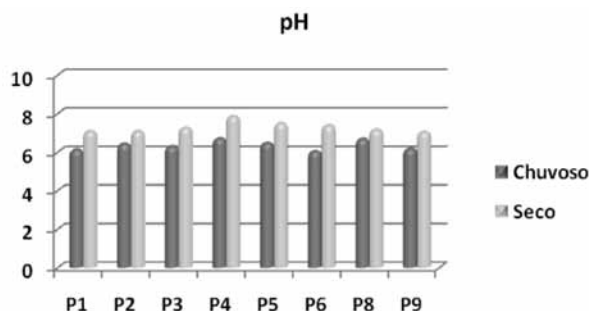


Figura 4: Variação sazonal do pH na bacia do Santo Antônio.

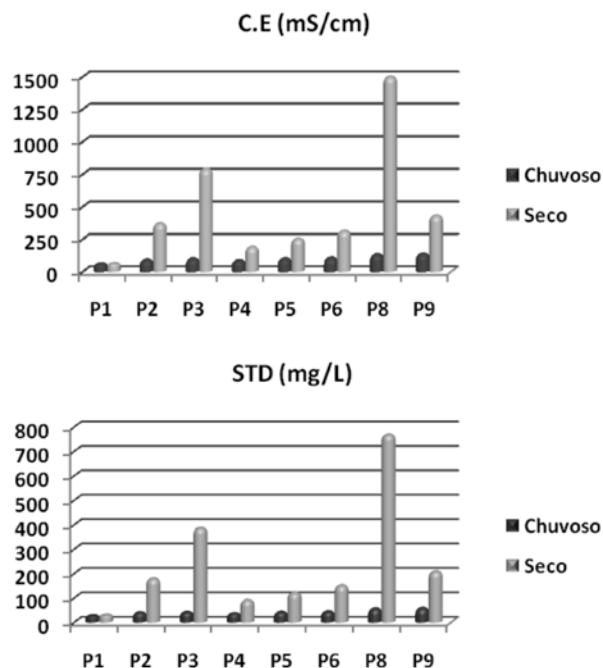
o lançamento das águas pluviais da rede de drenagem do município.

Os parâmetros C.E e S.T.D tendem a diminuir suas concentrações no período chuvoso em todos os pontos, apresentando média harmônica de 97,97 μ S/cm e 41,97mg/L, respectivamente.

No período seco a C.E oscilou de 67,1 μ S/cm a 1.547 μ S/cm, com média harmônica de 234,60 μ S/cm e alto coeficiente de variação 202,3% (Figuras 5 e 6). Os valores outliers desses parâmetros referem-se ao ponto 8. Entretanto, os valores de STD não ultrapassaram o estabelecido pelo CONAMA (Tabela 5). Esta variação nos valores dos parâmetros C.E e STD é consequência direta dos diferentes uso do solo na bacia intensificada pela ocupação urbana (ponto 3) e recebimento da contribuição do afluente córrego do Almeida (ponto 8).

Da análise dos gráficos dos parâmetros C.E e S.T.D

é possível visualizar a correlação entre estes parâmetros



Figuras 5 e 6: Variação sazonal da condutividade elétrica e dos sólidos totais dissolvidos na bacia do Santo Antônio.

apresentando gráficos com distribuição qualitativa semelhante entre os pontos.

O estudo Caracterização do Meio Físico, dos Recursos Minerais e Hídricos do Município de Aparecida de Goiânia², realizou em 2005 uma análise dos parâmetros físico-químicos pH, C.E e S.T.D, com amostragens no córrego do Almeida e na área da pedreira Araguaia no córrego Santo Antônio, para o período chuvoso. Em comparação ao presente trabalho os resultados obtidos por este estudo são semelhantes aos atuais para os

Tabela 5 - Resultados das análises físico-químicas realizadas pelo estudo Caracterização do Meio Físico, dos Recursos Minerais e Hídricos do Município de Aparecida de Goiânia.

REFERÊNCIA DE LOCALIZAÇÃO	pH	S.T.D	C.E	COORDENADAS UTM
Córrego Almeida - BR 153	7,5	279	550	0687596 8146122
Córrego St. Antônio - Pedreira Araguaia	8,14	92	182	0690481 8145128

Fonte: Adaptado de RODRIGUES, A.P. (coord.) Caracterização do Meio Físico, dos Recursos Minerais e Hídricos do Município de Aparecida de Goiânia. Goiânia: Superintendência de Geologia e Mineração, 2005.

períodos chuvoso, nas áreas próximas aos pontos 5, 7 e 8

conforme demonstra a Tabela 5 abaixo.

Em relação ao parâmetro cor, os valores oscilaram entre 51 uH e 531 uH no período chuvoso. Nos pontos 1 e 2 inseridos na área da nascente não ultrapassaram as recomendações da resolução 357/05 do CONAMA. Já nos demais pontos, localizados em áreas urbanas com diferentes usos do solo ultrapassaram os V.M.P, indicando a presença de sólidos em suspensão e de matéria orgânica.

A média harmônica do parâmetro cor nesse período foi de 137,3 uH e coeficiente de variação de 135,3%. No período seco houve uma redução nos quantitativos deste parâmetro em todos os pontos de amostragem, mantendo-se em conformidade com a resolução 357/05 do CONAMA, apresentando média harmônica de 13,3 uH e coeficiente de variação de 77,6% (Figura 7).

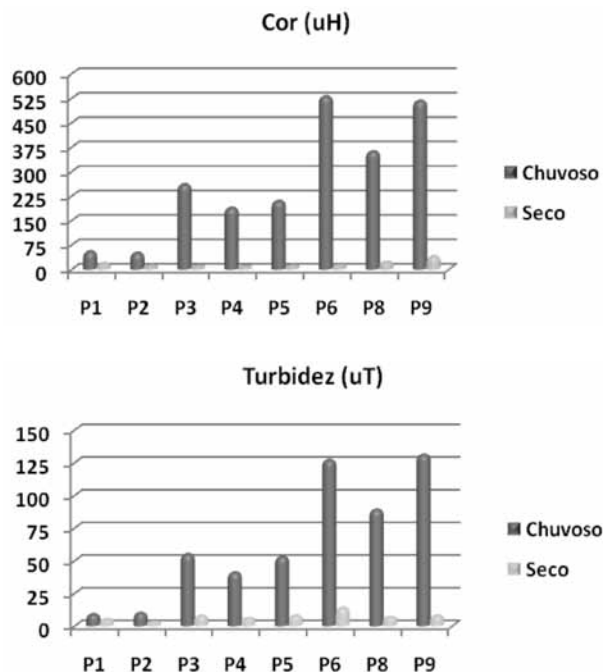
No período chuvoso o parâmetro turbidez apresentou média harmônica de 28,3 uT. No ponto 6, localizado a jusante do Country Club na BR 153 e no ponto 9 localizado próximo ao aterro sanitário municipal, os valores de turbidez ultrapassaram os V.M.P pela resolução 357/05 do CONAMA com valores de 129 uT e 131 uT, respectivamente. Os pontos 6 e 9 possuem corredeiras e quedas d'água que podem proporcionar esse aumento da turbidez na época chuvosa, por meio do aumento de material em suspensão possivelmente originários da área de influência dos usos do solo indicados (Figura 8). No período seco, assim como ocorreu com o parâmetro cor, houve uma redução dos valores para a turbidez, apresentando média harmônica de 6,02 uT.

Os dados obtidos nessa avaliação para os parâmetros cor e turbidez apresentaram, principalmente na época seca, valores que se aproximaram dos obtidos pelo programa de monitoramento ambiental do Rio Meia Ponte executado pela Agência Goiana de Meio Ambiente no ponto de monitoramento RMP PT 16 em 19/06/2007 correspondente ao período seco¹². Esse ponto localiza-se próximo a divisa entre os municípios de Goiânia e Aparecida de Goiânia com influência de área urbana e de áreas verdes de pequenas propriedades rurais.

Durante a avaliação nos períodos seco e chuvoso os teores de nitrato, cloreto e amônia mantiveram-se em conformidade com os V.M.P pela resolução 357/05 do CONAMA (Tabela 3 e 4).

Onitrato e o cloreto apresentam maiores concentrações na época chuvosa. As possíveis fontes de alterações

nesses parâmetros são os esgotos domésticos sanitários



Figuras 7 e 8: Variação sazonal da Cor e Turbidez na bacia do Santo Antônio.

oriundos da área urbana e/ou fertilizantes de pequenas chácaras nos fundos de vale (Figuras 9 e 10).

O nitrato e o cloreto apresentam maiores concentrações na época chuvosa. As possíveis fontes de alterações nesses parâmetros são os esgotos domésticos sanitários oriundos da área urbana e/ou fertilizantes de pequenas chácaras nos fundos de vale (Figuras 9 e 10).

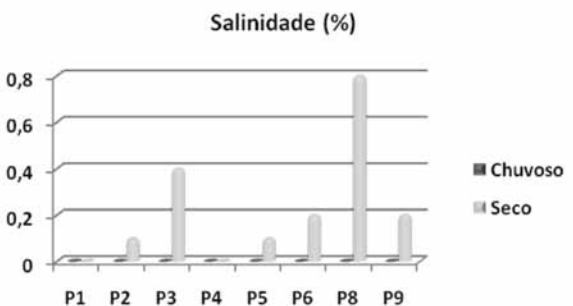
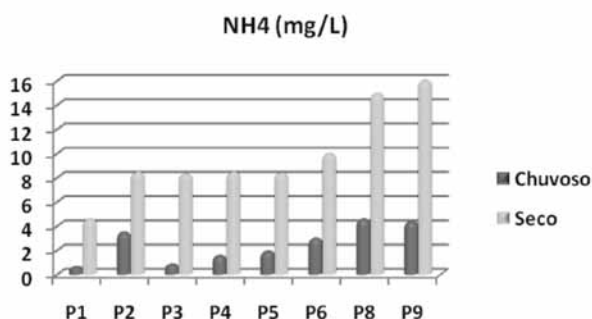
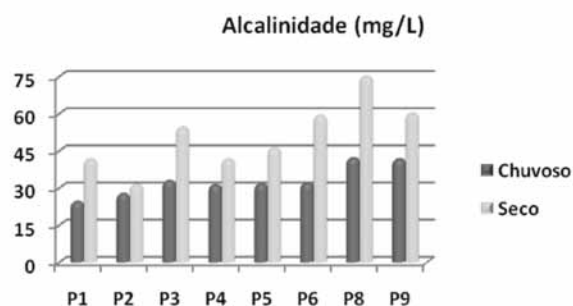
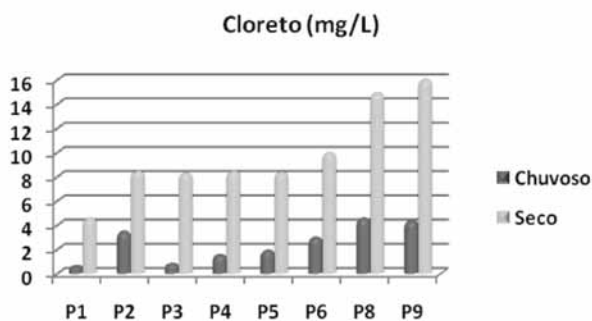
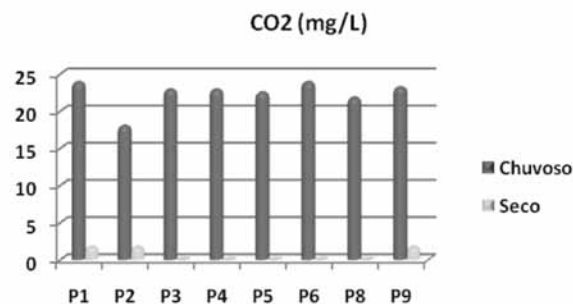
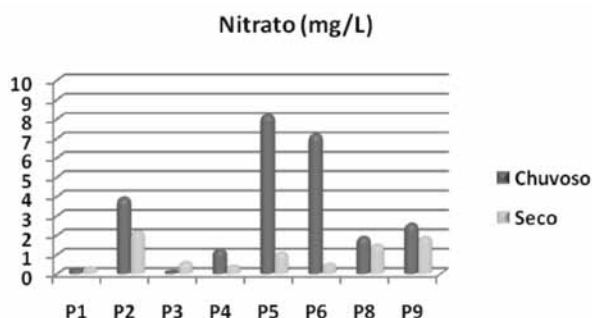
No período chuvoso, o nitrato, cloreto e o amônio (Figuras 9, 10, 11), apresentaram valores *outliers*, para os pontos 5 e 6, contudo, todos dentro da resolução 357/05 do CONAMA. Estes valores indicam que poluentes com altas concentrações de nitrato ao atingirem as águas dos rios têm seus teores diluídos, podendo chegar a baixas concentrações. Para o período seco o nitrato não apresentou valores outliers. Para o período seco os valores do nitrato e cloreto ficaram acima da média de outras áreas localizadas na região metropolitana de Goiânia¹.

Os parâmetros dióxido de carbono, alcalinidade e salinidade não possuem referência dentro da resolução 357/05 do CONAMA. Os valores de dióxido de carbono

no período chuvoso oscilaram entre 18 e 23,9mg/L com média harmônica de 22,2mg/L e baixo coeficiente de variação (8,5%). O dióxido de carbono presente nas precipitações é dissolvido no corpo hídrico resultando em ácido carbonico, com consequência direta na redução

qualidade avaliados, percebe-se o aumento nos valores deste parâmetro variando de 31,2 a 81,2mg/l com média de 48,1 mg/l (Figura 13).

O parâmetro salinidade não foi detectado no período



Figuras 9, 10 e 11: Variação sazonal do CO2, da Alcalinidade e da Salinidade na bacia do Santo Antônio.

Figuras 12, 13 e 14: Variação sazonal do CO2, da Alcalinidade e da Salinidade na bacia do Santo Antônio.

do pH no período chuvoso. No período seco observou-se uma redução considerável nos valores para este parâmetro (Figura 12).

chuvoso. No período seco observa-se a presença de salinidade. Os pontos 1 e 4 não apresentam salinidade (Figura 14).

A alcalinidade variou de 24,4 a 42mg/l no período chuvoso perfazendo uma média harmônica de 31,9mg/l. No período seco assim como a maioria dos parâmetros de

o ponto 7, localizado no córrego do Almeida, foi analisado separadamente em função dos valores obtidos nos parâmetros amostrados. Para o período seco, foi realizado um adensamento na amostragem a jusante e a montante da área de influência do ponto (Tabela 6).

Os pontos 7AM, 7 e 7AJ apresentaram as maiores

anomalias nos parâmetros diretamente relacionados a presença de esgotos domésticos sanitários, tanto no

período chuvoso quanto no período seco, em função da influência da E.T.E Cruzeiro do Sul. As concentrações

Tabela 6 - Resultados das análises físico-químicas na bacia do Santo Antônio em Aparecida de Goiânia Ponto de avaliação 7 chuvoso/7AM seco/7 seco/7AJ seco.

PARÂMETROS	PONTOS				CONAMA
	P7 Chuva	P7-AM Seco*	P7 Seco	P7-AJ Seco*	
pH	6,7	7,1	6,9	7	6,0-9,0
Condutividade Elétrica (µS/cm)	350	43600	21600	34000	-
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	149,7	27000	12490	20500	500
Cor (uH)	162	53	45	45	75
Turbidez (uT)	55	135	90	110	100
Dióxido de Carbono (mg/L)	88	0	1,7	1,7	-
Alcalinidade (mg/L)	104,8	211	186	181	-
Nitrato (mg/L)	0,42	3	1,5	0,7	10
Cloreto (mg/L)	21,8	39,4	30,9	32,6	250
NH ₄ (mg/L)	2,7	16,5	15,1	18,8	-
Salinidade (%)	0,1	28,1	13	21,3	-

*P7AM – Ponto 7 a montante

*P7AM – Ponto 7 a jusante

para o período seco são maiores, com elevações exponenciais na ordem de 103, em comparação com o período chuvoso.

Assim como os demais pontos avaliados na bacia do córrego Santo Antônio, a condição sanitária é agravada no período seco, apresentando as maiores elevações nos parâmetros de qualidade em função da redução da vazão das drenagens, favorecendo a concentração dos elementos.

O parâmetro pH manteve a média de variação encontrada nos demais pontos avaliados na bacia nos períodos chuvoso e seco, dentro das recomendações da resolução 357/05 do CONAMA (Fig 15).

Os STD e a C.E, apresentaram no período chuvoso valores acima da média dos demais pontos avaliados. Destaca-se o período seco para STD que variaram de 27.000 no ponto 7AM próximo ao lançamento da ETE Cruzeiro do Sul e 12.490 no ponto 7, enquanto a C.E

variou de 43.600 no ponto 7AM a 21.600 no ponto 7 (Figuras 16 e 17). Estes parâmetros indicam a presença de esgotos sanitários domésticos concentrados no período seco, devido não haver a diminuição na vazão do lançamento dos efluentes da ETE Cruzeiro do Sul, porém há a redução da vazão do córrego do Almeida, favorecendo a concentração dos elementos.

Os parâmetros cloreto e alcalinidade apresentaram variações quantitativas maiores que a média dos demais pontos avaliados na bacia do Santo Antônio, para o período chuvoso. Para o período seco as variações são intensificadas (Figuras 18 e 19).

O nitrato manteve-se dentro da média encontrada nos demais pontos avaliados na bacia, nos períodos chuvoso e seco e dentro das recomendações da resolução do 357/05 do CONAMA (Figura 20).

O dióxido de carbono apresentou comportamento semelhante aos demais pontos, com valores maiores no

período chuvoso e conseqüente redução no período seco, por estar relacionado com os índices de precipitação (Figura 21).

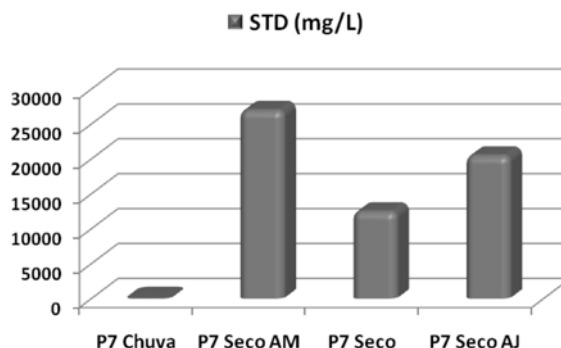
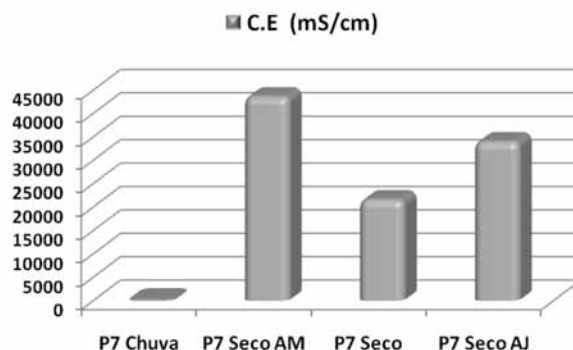
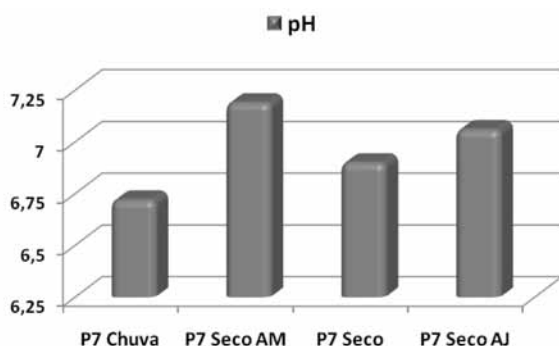
O parâmetro turbidez não ultrapassou a resolução 357/05 do CONAMA no período chuvoso. No período seco os pontos P7AM e P7AJ, apresentaram valores acima dos V.M.P da resolução (Figura 23). Apenas para o período chuvoso o parâmetro cor apresentou valor acima das recomendações da resolução 357/05 do CONAMA (Figura 22).

Foi constatada salinidade no período chuvoso com valor de 0,1%. Para o período seco observa-se o aumento significativo nos valores de salinidade para estes pontos, variando de 13% no ponto 7 a 28,1% no ponto 7AM.

O parâmetro amônio, apresentou valores acima

da média dos demais pontos avaliados na bacia com 2,7mg/L no período chuvoso e variando de 15,1mg/L a 18,8mg/L no período seco.

É importante ressaltar o processo de depuração na bacia verificado nesta avaliação. Após as anomalias identificadas nos pontos 7AM, 7 e 7AJ no córrego do Almeida, os pontos em seqüência a esses no córrego Santo Antônio (pontos 8 e 9) demonstram redução significativa nos valores dos parâmetros físico-químicos em ambos os períodos. Após o tratamento estatístico paramétrico dos dados, utilizou-se a correlação de Spearman (R) entre parâmetros físico-químicos. Este é um método não-paramétrico usado em casos que os dados apresentam-se dispersos, com alguns pontos da amostra bem distantes dos demais e não pertencentes a uma escala de medida

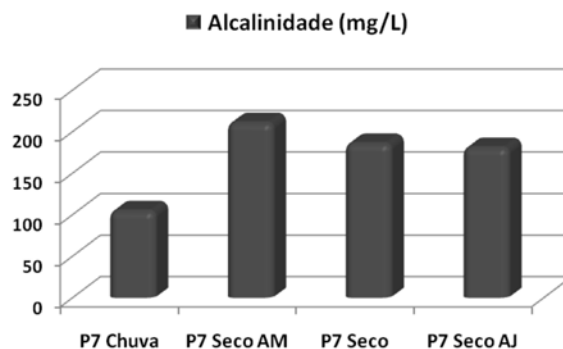
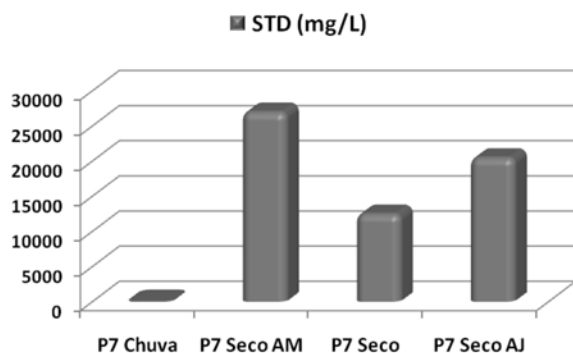


Figuras 15, 16 e 17: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos: pH, C.E (µS/cm) e S.T.D (mg/L), no córrego do Almeida.

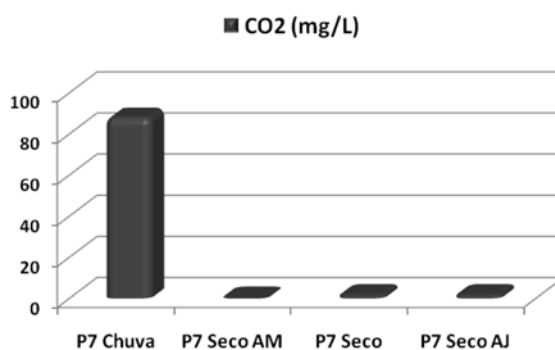
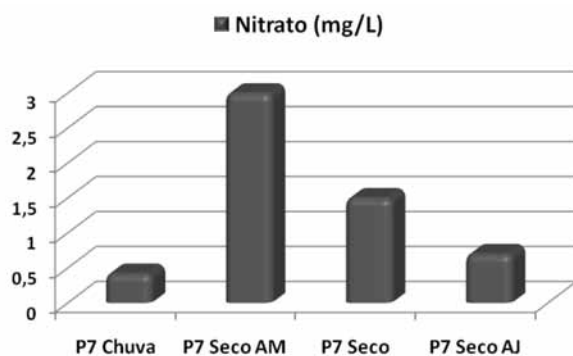
padrão, porém com uma ordenação. Os resultados são apresentados nas Tabelas 7 e 8, para os períodos chuvoso

e seco.

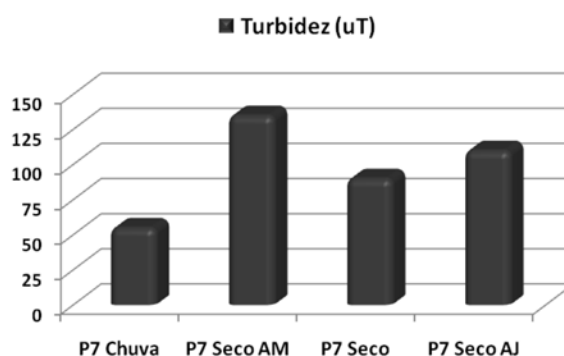
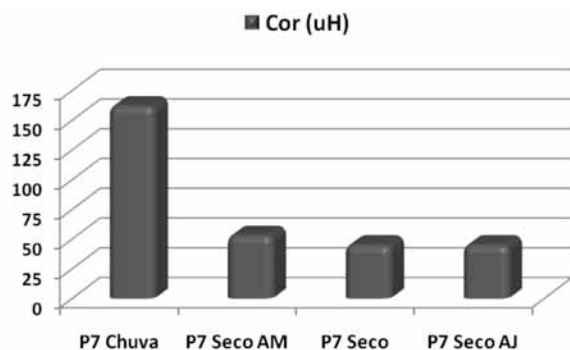
Dentre as correlações dos parâmetros avaliados no



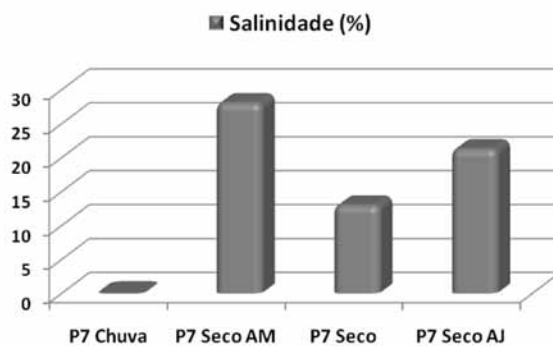
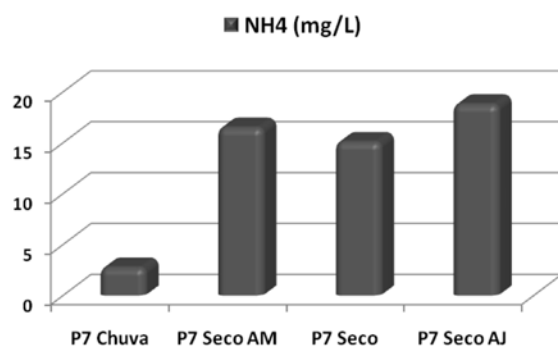
Figuras 18 e 19: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos: Cloreto e Alcalinidade, no córrego do Almeida.



Figuras 20 e 21: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos: nitrato e dióxido de carbono, no córrego do Almeida.



Figuras 22 e 23: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos: Cor (uH) e Turbidez (uT), no córrego do Almeida.



Figuras 24 e 25: Variação sazonal dos parâmetros físico-químicos: Amônio (mg/l) e salinidade (%), no córrego do Almeida.

Tabela 7 - Matriz de correlação de Spearman entre parâmetros físico-químicos, nas águas da Bacia do Santo Antônio, período chuvoso. Apenas as correlações com significância $p < 0,05$ são apresentadas.

	pH	C.E	S.T.D	Cor	Turbidez	CO	Alcalinidade	Nitrato	Cloreto	NH ₄	Salinidade
pH	1										
C.E	*	1									
S.T.D	*	1	1								
Cor	*	*	*	1							
Turbidez	*	0,81	0,81	0,89	1						
CO ₂	*	*	*	*	*	1					
Alcalinidade	*	0,91	0,91	*	0,77	*	1				
Nitrato	*	*	*	*	*	*	*	1			
Cloreto	*	0,85	0,85	*	*	*	0,73	*	1		
NH ₄	*	0,91	0,91	*	0,8	*	0,96	*	0,7	1	
Salinidade	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1

Tabela 7 - Matriz de correlação de Spearman entre parâmetros físico-químicos, nas águas da Bacia do Santo Antônio, período chuvoso. Apenas as correlações com significância $p < 0,05$ são apresentadas.

	pH	C.E	S.T.D	Cor	Turbidez	CO ₂	Alcalinidade	Nitrato	Cloreto	NH ₄	Salinidade
pH	1										
C.E	*	1									
S.T.D	*	1	1								
Cor	*	0,72	0,72	1							
Turbidez	*	0,72	0,72	0,67	1						
CO ₂	*	*	*	*	*	1					
Alcalinidade	*	0,86	0,86	0,84	0,86	*	1				
Nitrato	*	0,63	0,63	*	*	*	*	1			
Cloreto	*	0,81	0,81	0,81	0,73	*	0,85	0,6	1		
NH ₄	*	0,83	0,83	0,88	0,85	*	0,95	*	0,84	1	
Salinidade	*	0,97	0,97	0,75	0,82	*	0,92	*	0,8	0,89	1

período chuvoso e seco, os S.T.D e C.E correlacionam com os parâmetros cor, turbidez, dióxido de carbono, alcalinidade, nitrato, cloreto, amônio e salinidade. Destaca-se para o período seco uma forte correlação ($R=0,97$) do parâmetro salinidade com os parâmetros C.E e S.T.D. Estes resultados sugerem a contribuição das atividades domésticas e rurais conforme os usos do solo na bacia.

Os parâmetros cor e turbidez apresentam forte correlação ($R=0,89$), no período chuvoso, por estarem diretamente ligados a quantidade de materiais suspensos na água, carreados nesse período. Os mesmos parâmetros não apresentam forte correlação no período seco.

No período seco observa-se mais claramente a forte correlação entre os parâmetros do que no período chuvoso. Isso indica que a influência das zonas de uso do solo e ocupação é maior no período de seca em consequência da concentração dos elementos na água.

Considerações Finais

O município de Aparecida de Goiânia possui diversos desajustes de planejamento urbanístico, econômico, social e ambiental, intensificados ao longo de sua história. A sua ocupação ocorreu de forma desordenada e predatória, envolvendo em muitos casos áreas impróprias para urbanização.

O inadequado processo de uso e ocupação do solo especialmente na bacia do córrego Santo Antônio, contribuiu de forma significativa para as alterações na qualidade da água, seja por áreas de preservação permanente desprovidas de cobertura vegetal, ou pelos lançamentos de efluentes in-natura e resíduos nas drenagens da bacia.

A avaliação físico-química da qualidade da água na bacia hidrográfica do Santo Antônio nas épocas seca e chuvosa, mostrou primeiramente que a situação da qualidade da água é agravada durante o período seco, pela concentração dos poluentes.

No período chuvoso constatou o carreamento do solo para o leito do Santo Antônio e seus tributários, adicionado a este fator teremos a presença de resíduos sólidos em suas vertentes que também são carreados ao leito, estes fatores provocam as alterações nos parâmetros de qualidade da água.

Deve-se considerar que apesar dos pontos avaliados estarem na zona de preservação permanente, conforme a lei de zoneamento de Aparecida de Goiânia (Lei complementar nº. 005/2002), o mapa de uso do solo elaborado através da imagem CBERS2, 2007, apresenta pela classificação supervisionada um total de área de vegetação 22,28 km², correspondente a 14,16% do total da área da bacia. Esta vegetação está distribuída em fragmentos, dispersos que não acompanham em sua maioria os corpos de água da bacia. Conseqüentemente os pontos avaliados recebem influência direta dos passivos ambientais, decorrentes do processo histórico de uso e ocupação do solo.

Os pontos selecionados em áreas com maior ocupação urbana, ou próximos a atividades que apresentam maior potencial poluidor ETE Cruzeiro do Sul, e o Aterro Sanitário, demonstraram quantitativamente maiores valores nos parâmetros de qualidade avaliados, em comparação aos pontos selecionados próximos a nascente.

Alguns pontos ultrapassaram as recomendações da resolução 357/05 do CONAMA. Este fator é constatado nos dois períodos do ciclo hidrológico, embora o pH não sofra grandes variações.

Verificou-se também que os pontos selecionados no córrego do Almeida, recebem alta carga de poluentes oriundos da ETE Cruzeiro do Sul, e que as concentrações desta carga poluidora é maior no período de seca. Foi observado o potencial depurador na bacia do Santo Antônio nos pontos a jusantes localizados no córrego Santo Antônio e é perceptível uma redução dos valores quantitativos dos parâmetros principalmente a condutividade elétrica e os sólidos totais dissolvidos.

Os resultados obtidos nas análises de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, cor, turbidez, salinidade e nitrato nos períodos do ciclo hidrológico estudado apresentaram-se acima da média de outros estudos na região, indicando a influência de efluentes domésticos e aponta o possível comprometimento da qualidade da água na bacia do córrego Santo Antônio.

Considerando que a política de zoneamento, uso e ocupação do solo no município de Aparecida de Goiânia é relativamente recente sancionada em 2002, cerca de sete anos em vigor, conclui-se que está ainda não atingiu resultados satisfatórios quanto à melhoria da qualidade

ambiental, proteção e preservação dos recursos hídricos no município.

O tratamento estatístico com a análise de correlação não paramétrica de Spearman auxiliou na identificação das correlações entre os parâmetros físico-químicos determinados nas águas da bacia do córrego Santo Antônio, confirmando os resultados quanto à influência da urbanização desordenada.

Os parâmetros analisados demonstram a variação da qualidade da água na bacia do córrego Santo Antônio entre os períodos chuvoso e seco indicando a influência direta do processo de uso e ocupação do solo apresentado nas zonas classificadas. Esta avaliação da qualidade da água gera a complexa reflexão sobre a ação antrópica no meio físico e nos recursos naturais.

Assim, recomenda-se o monitoramento dos parâmetros físico-químicos, a fim de manter os valores reais acertados aos estabelecidos pelo CONAMA com destaque para o córrego do Almeida e adequação dos lançamentos de efluentes da ETE Cruzeiro do Sul. A efetiva aplicação da política de uso e ocupação do solo; a elaboração de projetos de recuperação de áreas degradadas, como medidas compensatórias para as atividades que utilizam o solo na área da bacia; objetivando a melhoria da qualidade da água e ambiental da bacia do córrego Santo Antônio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Geoquímica da Universidade de Brasília pela realização das análises e CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão de bolsa de pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. Moreton, L.C.; Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil: Goiânia Folha SE. 22-X-B-IV. Estado de Goiás. Escala 1:100.000. Org por Luís Carlos Moreton. Brasília, DNPM/CRPM, 1993.
2. Rodrigues, A.P. (coord.); Caracterização do Meio Físico, dos Recursos Minerais e Hídricos do Município de Aparecida de Goiânia. Superintendência de Geologia e Mineração ; Goiânia, 2005.
3. Associação Brasileira de Normas Técnicas; NBR 9898/1987: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores; 1987.
4. Andreoli, C.V.; Carneiro, C.; Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados, Sanepar Finep ; Curitiba, 2005.
5. Carmo, M.S.; Boaventura, G. R.; Oliveira, E.C.; Quím. Nova. 2005, 28 (4).
6. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução; CONAMA 357/05: Estabelecer a classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional, 2005.
7. IBGE. Relatório Conclusivo Referente aos Termos de Convênio nº 004/95: Celebrado entre o Município de Aparecida de Goiânia e o IBGE. Aparecida de Goiânia, 1995.
8. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Aparecida - IPPUA.; Relatório do Processo de Requalificação do Bairro Jardim Tiradentes: para o Fundo Nacional de Habitação e Interesse Social – FNHIS. Aparecida de Goiânia, 2007.
9. Luchiarri, A.; Identificação da Cobertura Vegetal em Áreas Urbanas: por Meio de Produtos de Sensoriamento Remoto e de um Sistema de Informação Geográfica. Revista do departamento de Geografia, USP : São Paulo, 2001.
10. Oliveira, C.J.F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Brasil, 2005.
11. Aparecida de Goiânia; Prefeitura de. Plano Diretor de Aparecida de Goiânia: Decenal 2001/2011, Aparecida de Goiânia, 2001.
12. Agência Goiana de Meio Ambiente – AGMA; Monitoramento Ambiental do Rio Meia Ponte. Disponível em: <http://www3.agenciaambiental.go.gov>. Acesso em: 06 Março, 2008.

Sandro M. Pimenta^{1*},
Claudia V. de Lima¹, Tiago
G. Ribeiro^{1**}

¹ IESA - Instituto de Estudos Socioambientais, Universidade Federal de Goiás – UFG.

*e-mail: moraisecologia@gmail.com

Telefone: +55(62) 8139 4513

**e-mail: godoiribeiro@gmail.com

Telefone: +55(62) 8146 6777

Administração pela Inovação

Aparecida G. dos Santos Lousa

Este artigo busca contextualizar a importância da gestão administrativa para a área de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I), bem como alguns parâmetros para qualidade total, contemplando os aspectos aplicados no ambiente interno da organização. É apresentado como a inovação contribui para a evolução da administração nas empresas, ressaltando que o desenvolvimento organizacional deve acompanhar o tecnológico para alinhar os departamentos às metas da empresa, colocando em evidência os conhecimentos administrativos como instrumentos aplicados na gestão dos processos de melhoria contínua.

Palavras-chave: *Inovação, Desenvolvimento, Gestão, Qualidade Total.*

This article seeks contextualize the importance of administration to the area of Research, Development and Innovation (RD&I), and some parameters for total quality, including the aspects implemented in the internal environment of the organization. It shows innovation contributing to the evolution of business administration, emphasizing that the development should follow the organizational technology departments to align the goals of the company, putting in evidence the knowledge and tools applied in the administrative management of the processes of continuous improvement.

Key words: *Innovation, Development, Management, Total Quality.*

Introdução

O processo de desenvolvimento de produtos pode ser definido como um conjunto de atividades multiprofissionais que envolvem quase todos os departamentos da empresa e que tem como objetivo a transformação das necessidades de mercado em produtos economicamente viáveis¹. Portanto, para desenvolver novos produtos, exige-se integração interdepartamental e interpessoal.

Considerando que a área de PD&I é multidisciplinar, e que os profissionais envolvidos são de segmentos técnicos e/ou científicos completamente diferentes, embora interdependentes, devem estar alinhados às metas da empresa. Assim, este artigo vem mostrar o quanto é relevante que se faça uma análise sobre como gerir um projeto, integrando essas pessoas de forma harmônica e respeitando as suas diferenças porque, apesar de fazerem parte do mesmo time da empresa, as pessoas têm funções e experiências completamente diferentes. Segundo Chiavenato², a gestão de pessoas nas organizações é contingencial e situacional, depende da cultura, da estrutura organizacional adotada, do contexto ambiental do negócio, da tecnologia dos processos internos e de outras variáveis.

A área de gestão de pessoas nas organizações se baseia em três aspectos fundamentais, os quais são: as pessoas consideradas como seres humanos dotados de personalidade própria e profundamente diferentes entre si, possuidoras de conhecimentos, habilidades e competências indispensáveis à adequada gestão de recursos humanos; as pessoas como ativadores inteligentes de recursos organizacionais capazes de dotá-la de inteligência, talento e aprendizagem indispensáveis a sua constante renovação e competitividade em um mundo cheio de mudanças e desafios; as pessoas como parceiras da organização.

Na “nova economia” o conhecimento é fator essencial do processo de produção e geração de riqueza. O fator de produção decisivo não é mais nem o capital, nem o trabalho. O conhecimento é o novo fator de produção³. Para utilizar esse capital intelectual as empresas devem aprender a gerenciar pessoas considerando as diferenças e valorizando os talentos.

Segundo Capanema et al.⁴, nas empresas, além

do desenvolvimento tecnológico o desenvolvimento organizacional, também é importante:

[...] um aspecto extremamente relevante para o desempenho da empresa, mas não diretamente relacionado à produção, é a sua gestão. Na concepção do BNDES, muitas das empresas que apresentam competência técnica e estrutura produtiva adequada ainda têm modelos questionáveis de gestão. Para o real desenvolvimento desse setor no país, é necessário que suas empresas desenvolvam um amplo leque de competências, não só tecnológicas, mas também organizacionais e relacionais.

Atualmente, as organizações bem-sucedidas precisam investir em inovação organizacional e tecnológica ou serão candidatas à extinção. O sucesso irá para as organizações que mantêm sua flexibilidade, continuamente aprimoram sua qualidade e enfrentam a concorrência colocando um constante fluxo de produtos e serviços inovadores no mercado⁵. Inovação pode ser conceituada como a utilização do conhecimento acerca de novos modelos de produção e de comercialização de bens e de serviços, assim como a criação de novas maneiras de organizar as empresas⁶.

Este artigo foi fundamentado como uma pesquisa exploratória, pois se trata de uma investigação bibliográfica de um assunto para melhor esclarecimento da situação problema⁷.

A EVOLUÇÃO DA ADMINISTRAÇÃO NAS EMPRESAS

O período logo após a Revolução Industrial, entre 1900 e 1950, foi denominado de Era da Industrialização Clássica. Os idealizadores dessa época foram dois engenheiros: um americano, Frederick Winslow Taylor, que desenvolveu a escola da administração científica, preocupada em aumentar a eficiência do trabalho do operário, com ênfase nas tarefas; e outro europeu, Henry Fayol, que desenvolveu a teoria clássica, cujo pressuposto era aumentar a eficiência da empresa por meio da forma e disposição das áreas que estruturam a organização e das suas inter-relações⁸.

A Era Clássica ainda teve a teoria das relações humanas e a teoria da burocracia, que marcaram a administração do século XX. A maior característica da era clássica foi o apogeu da industrialização. Foi um tempo de crises e prosperidade, com formação do proletariado.

As empresas adotaram as estruturas organizacionais burocráticas, caracterizadas pelo formato piramidal e centralizador, com ênfase na departamentalização funcional, na centralização das decisões no topo da hierarquia e no estabelecimento de regras e regulamentos internos para disciplinar e padronizar o comportamento das pessoas, adequado para ambiente estável e imutável, com tecnologia fixa e permanente. Nesse contexto, a capacidade para mudança e inovação era mínima ou inexistente. As pessoas eram consideradas simples mão-de-obra operária desprovidas de capacidade de desenvolver um pensamento lógico².

O período entre 1950 a 1990 foi denominado de Era da Industrialização Neoclássica. Iniciou-se logo após a Segunda Guerra Mundial, quando o mundo começou a mudar mais rapidamente. A economia local expandiu-se para regional, e daí passou-se a nacional e internacional. Foi uma época de expansão da industrialização e do mercado, caracterizando-se pelo aumento do trabalho nas fábricas e do comércio mundial, com o início do dinamismo do ambiente: instabilidade e mudança. Nesse período, observa-se a adoção de estruturas híbridas e de novas soluções organizacionais, modelo menos mecanístico, organograma menor com amplitude de controle mais estreita e necessidade de adaptação; padrões duplos de interação em cargos mutáveis e inovadores; o trabalho era coordenado de forma descentralizada, sob dupla subordinação, autoridade funcional e autoridade de projeto; houve aumento da capacidade de processamento da informação; os cargos e o ambiente instável eram adequados para tarefas e tecnologias mais complexas e inovadoras. As pessoas eram vistas como recursos humanos capazes de aumentarem a produtividade da empresa porque, além do salário, eram capazes de serem motivadas pelas necessidades emergentes. Ainda persistiam nesse período: as pessoas em seus cargos isolados, com horário rigidamente estabelecido, com grande preocupação com o cumprimento de normas e regras, subordinadas ao chefe e com obrigação de serem fiéis, sem autonomia, dependente da chefia, totalmente alienadas à organização, altamente especializadas, executora de tarefas, com ênfase nas destrezas manuais e mão-de-obra aplicada⁸.

A partir de 1990 iniciou-se a Era da Informação, que permanece até os dias atuais. As características marcantes

dessa época foram as mudanças rápidas, na maioria das vezes imprevisíveis e turbulentas, podendo ser comparadas à época da Revolução Industrial. A tecnologia da informação é dinâmica e, por causa da disseminação do conhecimento, é a grande responsável pela globalização. As organizações que investem em tecnologia da informação têm maior competitividade e oportunidade de negócios². A estrutura organizacional predominante desse período é ágil, flexível, fluida, simples e inovadora; coordenação totalmente descentralizada, com ênfase nas redes de equipes multifuncionais e autônomas, interdependentes, com capacidade expandida de processamento da informação. A cultura organizacional é focada no futuro e no destino, a natureza humana é considerada boa. Na era da informação, em que o conhecimento é disseminado pelos meios de comunicação, as potencialidades intelectuais das pessoas são apenas parcialmente utilizadas nas empresas. Assim, a tarefa dos gestores de empresas é criar condições organizacionais e métodos de operação que favoreçam o desempenho total das pessoas, direcionando seus esforços para os objetivos da empresa. Logo, é necessário que a empresa possua um departamento de Gestão de Pessoas com o compromisso de agregar, recompensar, desenvolver, manter e monitorar pessoas. Com isso, há um ambiente propício à mudança, à criatividade e à inovação.

Os desafios da Era da Informação se traduzem na globalização e revolução digital. O conhecimento instantâneo e globalizado proporcionado pelos sites de busca na Internet oferece informações a qualquer hora em qualquer lugar, do planeta acessível a qualquer usuário². Antes da revolução digital, existia o privilégio da informação usufruído somente pelos profissionais de alto nível. Atualmente, o acesso às informações igualou para todas as pessoas, aumentando a competitividade. Atualmente, é imprescindível investir em Tecnologia da Informação (TI) dentro das empresas, criando programas que possibilitem o acesso às informações internas. Os departamentos precisam ser integrados através da tecnologia da informação para que a empresa tenha acesso a todas as informações necessárias para o desempenho de suas atividades no momento certo. Com a globalização, o conhecimento é o que as pessoas e as empresas têm de maior valor e este deve ser aprimorado continuamente.

A era da informação marcou profundamente

as organizações porque as encontraram totalmente despreparadas para receber um arsenal de mudanças que necessitam de agilidade e conhecimento. Portanto, o diferencial de como algumas empresas se encontram e como deveriam estar é enorme, embora seja totalmente possível reverter a situação e acompanhar o desenvolvimento tecnológico e organizacional, desde que haja uma mudança de cultura nas empresas. É importante que os gestores comecem a mudar de atitudes para não se distanciarem mais ainda da PD&I e dos processos de melhoria contínua e qualidade total na empresa. Melhoria contínua significa aprimoramento contínuo e gradual. Essa maneira de pensar se baseia em realizar treinamentos e aprimoramentos contínuos do pessoal operacional no ambiente de trabalho.

O planejamento, organização, direção e controle são considerados os pilares da administração e da qualidade nas empresas por autores como Peter Drucker e Deming, pois planejar, organizar, dirigir e controlar (PDCA) são passos decisivos para o desenvolvimento dos projetos de qualquer natureza nas empresas. Além da hierarquia de objetivos organizacionais, existe também uma hierarquia do planejamento. Nesse sentido, existem três níveis distintos de planejamento, a saber: o planejamento operacional (em curto prazo), tático (em médio prazo) e o planejamento estratégico (em longo prazo). Aqui, a ênfase maior será dada ao planejamento estratégico, haja vista ser este o modelo utilizado na PD&I e qualidade total nas empresas.

O planejamento é a função administrativa que determina antecipadamente os objetivos que devem ser atingidos e como se deve fazer para alcançá-los. Ele define onde se pretende chegar e o que deve ser feito, quando, como, e em que seqüência. Por exemplo, o planejamento de um projeto não é algo para ser feito somente uma vez no começo do projeto. Deve ser feito de acordo com o progresso da equipe e atualizado adequadamente ao plano do projeto. Esta deve ser uma tarefa constante do gerente de projeto.

A organização do projeto significa verificar e acompanhar a situação interna e externa do projeto (o *status*); observar o plano e a tomada de ações adaptativas; estabelecer o fechamento do projeto. O modelo do processo deve ser linear, interativo, revisado e conceitualizado ciclicamente; as tarefas devem ser

especificadas detalhadamente com os horários previstos para a execução do passo a passo; o refinamento do processo confere credibilidade e confiança ao projeto. O gerente do projeto deve manter todos os participantes bem informados do progresso do projeto para melhorar o seu desempenho.

Para abordar sobre o planejamento estratégico, torna-se necessário falar sobre estratégia organizacional, que constitui o mecanismo mediante o qual a organização interage com seu contexto ambiental. A estratégia organizacional é condicionada pela missão, pela visão do futuro e pelos objetivos principais da organização, fundamentais para elaborar o planejamento estratégico e envolvimento das pessoas. A estratégia da empresa explicita o caminho que ela pretende seguir para alcançar os seus objetivos. Ela pode se referir a qualquer aspecto dos negócios (vendas, marketing, fabricação), incluindo o desenvolvimento de produtos⁹. A estratégia organizacional refere-se ao comportamento global e integrado da empresa em relação ao ambiente que a circunda. Envolve aspectos a nível organizacional, é projetada em longo prazo e define o futuro e o destino da organização, abrange a empresa em sua totalidade para obtenção de efeitos sinérgicos e de aprendizagem educacional. A estratégia organizacional precisa funcionar como um programa global para a consecução de objetivos organizacionais e deve receber o consenso geral e ser capaz de motivar e envolver todos os colaboradores da organização. A estratégia organizacional reflete a maneira pela qual a empresa procura maximizar as suas forças reais e potenciais e minimizar as suas fraquezas reais e potenciais conforme preconiza a análise de *SWOT - Strengths, Weaknesses, Opportunities e Threats*. A análise de SWOT é uma ferramenta usual que facilita a análise dos ambientes interno (Forças e Fraquezas) e externo (Oportunidades e Ameaças) da organização⁹.

A missão representa a razão da existência de uma organização, ou seja, a missão define o credo da organização. A missão da empresa é uma declaração clara e concisa da direção em que ela pretende evoluir e o que ela pretende alcançar. Corresponde a uma visão do futuro, declarada pelos principais dirigentes da empresa⁹. A missão da empresa deve responder a três perguntas básicas, quais sejam: Quem somos nós? O que fazemos? Por que fazemos o que fazemos?

A visão é a imagem que a organização tem a respeito de si e do seu futuro. É o estado desejado pela organização daqui a 05, 10, 15 anos, por exemplo. Descreve um sentido claro do futuro e a compreensão das ações necessárias para torná-lo factível e rapidamente um sucesso².

A visão organizacional oferece as bases para a definição dos objetivos organizacionais a serem alcançados, com os critérios, a saber:

- i. Ser focalizado em um resultado a atingir e não em uma atividade;
- ii. Ser consistente, ou seja, os objetivos precisam estar amarrados coerentemente a outros objetivos e demais metas da organização;
- iii. Ser específico, isto é, circunscrito e bem definido;
- iv. Ser mensurável, ou seja, quantitativo e objetivo;
- v. Ser relacionado com um determinado período, como dia, semana, mês e número de anos;
- vi. Ser alcançável, isto é, os objetivos devem ser perfeitamente possíveis.

Segundo Baxter⁹, os objetivos da empresa são metas específicas de mudanças pretendidas, geralmente em termos gerais (crescimento do faturamento, aumento da margem de lucros, conquista de novos mercados). Os objetivos são os resultados futuros que se pretende atingir. Podem ser formulados para serem alcançados num tempo determinado, com recursos disponíveis geralmente escassos. A estratégia parte dos objetivos, da missão e da visão que se pretende realizar. A estratégia deve ser capaz de envolver e motivar todos os colaboradores, devendo estar na cabeça e no coração de todos². O planejamento estratégico pode focalizar estabilidade no sentido de assegurar a continuidade do comportamento atual, em um ambiente previsível e estável, pode focalizar a melhoria do comportamento a freqüentes mudanças em um ambiente dinâmico e incerto e focalizar as contingências no sentido de anteciparem-se a eventos que podem ocorrer no futuro e identificar as ações apropriadas quando elas eventualmente ocorrerem. O planejamento produz um resultado imediato, o plano que descreve os passos a serem tomados para alcançar os objetivos e proporcionar respostas às questões: o quê, quando, como, onde e por quem?⁸.

A Busca da Excelência expressa conceitos reconhecidos internacionalmente e que se traduzem

em práticas de desempenho encontrados nas melhores organizações que buscam a melhoria contínua e adaptação às mudanças globais. Segundo a Fundação Nacional de Qualidade no Brasil¹⁰, os critérios de excelência são:

- i. Pensamento sistêmico;
- ii. Aprendizado organizacional;
- iii. Cultura de inovação;
- iv. Liderança e constância de propósitos;
- v. Orientação por processos e informações;
- vi. Visão de futuro;
- vii. Geração de valor;
- viii. Valorização das pessoas;
- ix. Conhecimento sobre o cliente e o mercado;
- x. Desenvolvimento de parcerias;
- xi. Responsabilidade social.

A Gestão da Qualidade Total nas empresas têm procurado sistemas que atendam as suas necessidades de melhorias organizacionais. O Prêmio Nacional da Qualidade (PNQ) no Brasil é hoje um instrumento importante para incentivo à competitividade, na forma de avaliação de empresas que buscam reconhecimento em excelência daquilo que produzem e/ou comercializam, sejam produtos ou serviços¹¹. Qualidade total: estende o conceito de qualidade para toda a organização, desde o chão de fábrica até a Alta Administração, sendo o comprometimento desta indispensável no processo, pois há uma profunda mudança da cultura organizacional.

Na Figura 1 é apresentada uma visão sistêmica da gestão da qualidade demonstrando que para obter bons resultados a empresa deve considerar a integração das áreas no ambiente interno e as interdependências com o ambiente externo, relacionando-as de forma integrada e harmônica para a geração de resultados.

Segundo Carvalho¹¹ são avaliados os seguintes itens com relação aos critérios de avaliação para PNQ no Brasil, a saber:

- i. Liderança e constância de propósito: comprometimento dos líderes com os valores e objetivos da organização; e a capacidade de construir e manter um sistema de gestão que envolva e motive as pessoas na organização;

- ii. Estratégias e planos: examina a capacidade que a empresa tem de formular, executar e controlar suas estratégias e planos de ação;
- iii. Clientes: como a empresa desenvolve seu relacionamento com o cliente e divulga seus produtos;
- iv. Sociedade: analisa como a empresa desenvolve sua responsabilidade socioambiental e como ela divulga a ética e o desenvolvimento social;
- v. Informação e conhecimento: examina como é a gestão do desempenho intelectual da empresa e como ela desenvolve o sistema de informações;
- vi. Pessoas: examina o sistema de gestão de pessoas, o clima organizacional, o treinamento e como as pessoas são tratadas;
- vii. Processos: gerenciamento da organização por meio de processos, visando melhoria do desempenho e agregação de valor para as partes interessadas. São examinados todos os aspectos da gestão de processos, incluindo projeto do produto com foco no cliente, execução, processos de apoio, recursos econômico-financeiros do modo a suportar sua estratégia, planos e operações eficazes;
- viii. Resultados: examina o desempenho da empresa com seus clientes, mercados, situação econômico-financeira, as pessoas, os fornecedores, os processos relativos ao produto, a sociedade, os processos de apoio e os organizacionais;

Para o processo de avaliação, a empresa interessada deve enviar um relatório à Fundação Nacional de Qualidade (FNQ) com informações relativas a organização, como porte da empresa, receita anual, principais clientes, fornecedores e concorrentes, e logo verifica-se se a empresa é elegível para a categoria indicada. É importante ressaltar que a busca pelo prêmio faz com que as empresas melhorem seus processos, gestão

e, conseqüentemente, a competitividade no mercado. A busca constante pela qualidade faz as empresas adotarem estratégias para superar as adversidades. E estas têm causado excelentes resultados culminando na premiação das empresas e, conseqüentemente, na melhoria dos processos internos e em maiores lucros.

Em busca da melhoria contínua da empresa, alguns gestores optam pela reengenharia, o que significa fazer uma nova engenharia da estrutura organizacional, procura substituir os processos velhos por processos novos baseados nas pessoas e na tecnologia da informação. Segundo Chiavenato (2000), a reengenharia se fundamenta em quatro palavras - chave:

- i. Fundamental: busca reduzir a organização ao essencial e fundamental. As questões: Por que fazemos o que fazemos? E por que fazemos dessa maneira?
- ii. Radical: impõe uma renovação radical, desconsiderando as estruturas e procedimentos atuais para inventar nova maneira de fazer o trabalho.
- iii. Drástica: a reengenharia joga fora tudo que existe atualmente na empresa. Destrói o antigo e busca sua substituição por algo inteiramente novo. Não aproveita nada do que existe.
- iv. Processos: a reengenharia reorienta o foco para os processos e não mais para as tarefas ou serviços, nem para pessoas ou estrutura organizacional. Busca entender “o quê “ e o “por quê” e não o “como” do processo.

Chiavenato⁸, resalta as conseqüências da reengenharia para a organização, que são:

- i. Os departamentos cedem lugar às equipes de alto desempenho, devendo estas ter os seguintes atributos: empowerment e sinergia de esforços em conjunto, responsabilidade, interação e maior comunicação entre os membros, flexibilidade, foco na melhoria e no aperfeiçoamento contínuo, criatividade, inovação e mudança, velocidade na resolução de problemas e oportunidades, buscando maior competitividade;
- ii. Enxugamento da organização, desaparecendo a estrutura vertical e originando a horizontal;
- iii. Equipes com responsabilidade grupal;
- iv. Liberdade e responsabilidade;
- v. Formação da pessoa e das habilidades pessoais;
- vi. As pessoas são avaliadas pelos resultados alcançados;
- vii. Orientação das pessoas para o cliente, seja ele interno ou externo;
- viii. Aproximação dos gerentes aos operadores;

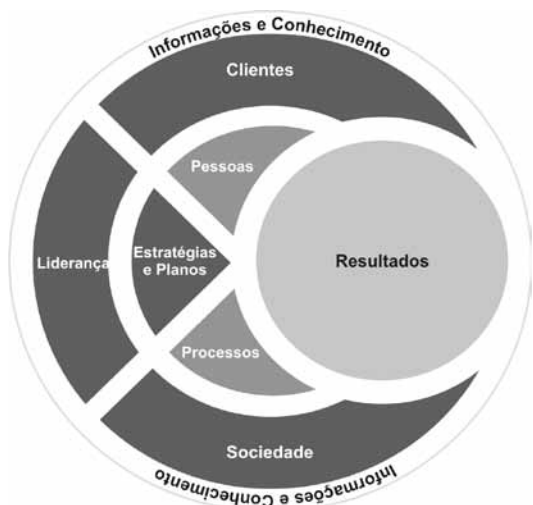


Figura 1: Uma visão sistêmica da gestão organizacional

- ix. Os gerentes precisam ter, além de habilidades técnicas, habilidades pessoais.

Benchmarking: Introduzido em 1979 pela empresa XEROX, é um processo sistemático e contínuo de avaliação dos produtos, serviços e processos de trabalho das organizações. O benchmarking visa desenvolver nos administradores a capacidade de perceber as melhores práticas administrativas das empresas consideradas excelentes e identificar a oportunidade de mudança dentro da organização⁸.

São escolhidas como representantes as empresas com as melhores práticas com a finalidade de comparar desempenhos e identificar oportunidades de melhoria na organização que está realizando o processo. Esse processo, por si, é um treinamento para os gestores. A discussão pode resultar em uma nova visão do negócio e introdução de novas idéias e práticas.

Conclusão

Este artigo procurou contextualizar como as inovações organizacionais podem contribuir com o desenvolvimento das empresas, pois os conhecimentos administrativos e tecnológicos, quando bem utilizados, alavancam as empresas, conferindo a elas mais competitividade, produtividade, marketing e qualidade. As pessoas consideradas como o capital intelectual e impulsionador pela Alta Administração ficam alinhadas às metas da empresa. Logo, a utilização dos conhecimentos administrativos como instrumentos de gestão podem contribuir com a PD&I e para uma melhoria contínua na empresa, conseqüentemente, com o aumento da qualidade e produtividade.

BIBLIOGRAFIA

1. Kaminski, P. C. Desenvolvendo produtos planejamento, criatividade e qualidade. Rio de Janeiro: LTV, 2000.
2. Chiavenato, I. *Gestão de pessoas e o novo papel dos recursos humanos nas organizações*, 2ed. Elsevier: Rio de Janeiro, 2005.
3. Peter apud Vladimir B. et al. BRASIL INOVADOR: o desafio empreendedor – 40 histórias de sucesso de empresas que investem em inovação. Brasília: IEL–NC, 2006.
4. Capanema et al. Apoio do BNDES ao complexo industrial da saúde: A experiência do profarma e seus desdobramentos. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n 27, p. 3, 2008.
5. Robbins, S. P. Comportamento organizacional. 11. ed. JC: Rio de Janeiro, 2007.
6. Vladimir, B. et al. BRASIL INOVADOR: o desafio empreendedor – 40 histórias de sucesso de empresas que investem em inovação. Brasília: IEL–NC, 2006.
7. Gil, A. C. *Como elaborar projetos de pesquisa*. 3ed., Atlas: São Paulo. , 1996.
8. Chiavenato, I. Introdução à teoria geral da administração. 6ed., Campus: Rio de Janeiro, 2000.
9. Baxter, M. *Projeto de produto: guia prático para o design de produtos*. 2. ed. Edgar Blucher: São Paulo, 2003.
10. FNQ – Fundação Nacional de Qualidade no Brasil, Critérios de Excelência - São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.fpnq.org.br>>. acesso dia 16 out 08.
11. Carvalho, M. M. et al. Gestão da qualidade: teoria e casos. Editora Elsevier: Rio de Janeiro, 2005.

Aparecida G. dos Santos
Lousa^{*1}

¹ Farmacêutica da Iquego desde 2002. Av. Anhanguera, nº 9827, CEP: 74450-010 - Bairro Ipiranga - Goiânia-GO

*e-mail: santoslousa@uol.com.br

Quantificação Espectrofotométrica de Flavonóides em Rabanete (*Raphanus Sativus*)

Rejane D. P. Mota, Talita L. C. de Castro, Tatiana de Oliveira Zuppa & Eliane V. Rosa

Tendo em vista o baixo consumo do espécime vegetal rabanete (*Raphanus sativus*) e a baixa quantidade de publicações relacionadas a análises de fitoquímicos do mesmo, este trabalho teve como foco a pesquisa da quantificação de flavonóides, componente bioativo com função antioxidante, anti-cancerígena, anti-inflamatório e agente preventivo de doenças cardiovasculares. Através das análises efetuadas confirmou-se a presença deste grupo de compostos fitoquímicos evidenciando a importância do consumo deste alimento.

Palavras-chave: *Flavonóides, Rabanete, Alimentos.*

In view of the low consumption of the vegetal specimen radish (*Raphanus sativus*) and low the amount of related publications the analyses of phytochemicals of the same, this work had as focus the research of the quantification of flavonoids, bioactive component with function against inflammation and against rust and against cancerigen function and agent preventive of cardiovascular illnesses. Through the effected analyses it was confirmed presence of this group of phytochemicals composites evidencing the importance of the consumption of this food.

Key words: *Flavonoids, Radish, Foods.*

Introdução

Definidos como produtos, os alimentos funcionais contêm em sua composição alguma substância biologicamente ativa, que ao ser adicionada a uma dieta usual, desencadeia processos metabólicos ou fisiológicos, resultando em redução do risco de doenças e manutenção da saúde¹. Nesse sentido, devem fazer parte da alimentação usual e proporcionar efeitos positivos, obtidos com quantidades não tóxicas e que exerçam tais efeitos mesmo após a suspensão da ingestão e que não se destinem a tratar ou curar doenças, estando seu papel ligado à redução do risco de contrair doenças².

Os fitoquímicos são substâncias encontradas em frutas e verduras que podem ser ingeridas diariamente em determinadas quantidades e mostram potencial para modificar o metabolismo humano de maneira favorável à prevenção do câncer e de outras doenças degenerativas³.

As flavonas, flavanonas, flavanóis, catequinas e antocianinas formam o grupo dos flavonóides. Protegem contra a oxidação do LDL-colesterol através da redução de radicais livres, quelação de íons metálicos e regeneração de alfa-tocoferol; atuam também contra radicais livres, alergias, inflamações, úlceras, virose, tumores e hepatotoxinas; na inibição da agregação plaquetária, reduzindo as cardiopatias e trombozes e a síntese de estrógeno⁴.

Os flavonóides compõem uma ampla classe de substâncias de origem natural, cuja síntese não ocorre na espécie humana⁵, sendo compostos denominados metabólitos secundários, produzidos pelo organismo das plantas em diferentes concentrações, de acordo com fatores fisiológicos e ambientais. Muitos trabalhos demonstraram que há um aumento quantitativo de flavonóides em órgãos expostos à luz, em comparação com aqueles que estão à sombra^{6,7}.

Apesar do termo “flavonóide” derivar do latim *flavus*, que significa amarelo, observa-se que os grupos flavanóis e flavonas são incolores e que a classe das antocianinas possuem substâncias que variam no seu espectro de coloração do verde ao azul⁸. Destacam-se, dentre outros, os seguintes efeitos dos flavonóides sobre os sistemas biológicos: capacidade antioxidativa; atividades anti-inflamatória e de efeito vasodilatador; ação antialérgica;

atividade contra o desenvolvimento de tumores, anti-hepatotóxica, antiulcerogênica; atuação antiplaquetária, bem como ações antimicrobianas e antivirais. Pesquisas recentes demonstraram que alguns flavonóides atuam na inibição da replicação viral do agente causador da Síndrome da Imunodeficiência Humana – HIV⁹.

Sabe-se que os flavonóides podem inibir vários estágios dos processos que estão diretamente relacionados com o início da aterosclerose, como ativação de leucócitos, adesão, agregação e secreção de plaquetas (Hladovec, 1986b), além de atividades hipolipidêmicas¹⁰ e aumento de atividades de receptores de LDL¹¹.

Segundo Peterson e Dwyer⁵, os isoflavonóides (incolores) e flavanóis (amarelo pálido) são encontrados respectivamente, quase que exclusivamente, em legumes e em vegetais e frutas.

Lopes et al.⁸ demonstraram que os flavonóides reduzem de forma significativa os níveis de colesterol e de triacilgliceróis, assim aumentando os valores de colesterol-HDL, destacando-se, inclusive, efeitos sinérgicos dos compostos flavonoídicos testados. Dessa forma, é fundamental o desenvolvimento de novas pesquisas sobre o potencial dos flavonóides no tratamento e na prevenção das hiperlipidemias, uma vez que a obtenção de novos resultados servirá de instrumento para a utilização desses produtos na prevenção de doenças cardiovasculares.

Os flavonóides são compostos fenólicos e têm sua estrutura baseada em 2-fenil-benzopirano (C6-C3-C6), sendo representados por várias classes, de acordo com o grau de oxidação do anel central¹². Nas folhas, as flavonas e os flavanóis, por apresentarem sistemas mais conjugados, são considerados os principais pigmentos que absorvem luz UV¹³, além de serem os mais comuns¹⁴.

Para o estudo de flavonóides, optou-se pela análise quantitativa, em detrimento da análise qualitativa, por ser um tema pouco explorado tanto do ponto de vista quimiosistemático quanto ecológico, e que tem trazido inúmeras contribuições nestas áreas. O espectro de possibilidades em estudos de fatores ecológicos relativos à composição flavonoídica é imenso. Algumas pesquisas enfatizam diferenças quantitativas no perfil flavonoídico representam categorias de variações intraespecíficas tão importantes quanto as diferenças qualitativas⁷.

Objetivo

Tendo em vista o baixo consumo de rabanete pela população goiana e seu baixo valor, selecionou-se este legume para estudo fitoquímico, visando incentivar o seu consumo na dieta diária.

Materiais e Métodos

Os espécimes de *R. sativus* foram coletados na cidade de Anápolis – Goiás. Em laboratório, as amostras foram lavadas para retirada de restos de poeira. Cada parte do rabanete foi separada e processada separadamente: as cascas foram retiradas e submetidas à secagem em estufa de ventilação forçada a 50°C pelo período de 24 horas; as folhas foram colocadas entre folhas de papel para secagem durante uma semana. O material seco foi triturado e a ele foi acrescido etanol 96% para obtenção de extrato bruto etanólico, sendo o mesmo evaporado em aparelho rota-evaporador e transferido para um bquer, permanecendo em dessecador até sua desidratação completa.

Baseada na técnica de MARCUCCI et al.¹⁵, foi feita a curva de calibração da solução padrão (rutina), diluída em AlCl_3 5% (solubilizada em metanol 70%), utilizando-se de espectrofotômetro UV e, posteriormente, as amostras (extratos brutos da folha, casca e bulbo) foram analisadas na concentração de 75µg/mL, sendo o comprimento de onda de 425 nm.

Resultados e Discussão

Os flavonóides destacam-se, dentre os fitoquímicos, pela diversidade de ações no organismo humano, no que se refere a benefícios. Baseados em MARCUCCI et al.¹⁵, realizou-se a análise espectrofotométrica no comprimento de onda de 425 nm, utilizando como solvente o AlCl_3 2% solubilizado em metanol 70%. Segundo este autor, o AlCl_3 permite uma melhor “visualização” dos flavonóides favorecendo sua identificação pela espectrofotometria UV. Após a análise dos padrões, foi obtido o coeficiente de correlação de 0,9908 e uma concentração de flavonóides de 4,5761 ppm (0,46 x 10⁻³%) no extrato bruto etanólico das folhas e 201,40 ppm (20,14%) no extrato bruto etanólico da casca demonstrando sua presença significativa nas cascas da planta objeto de estudo.

De acordo com as exigências da legislação, cujo

valor fixo é de, no mínimo, 5% de flavonóides para comercialização de própolis¹⁶, evidencia-se que mesmo não sendo ainda estipulado um referencial para as folhas e cascas de rabanete, pode-se inferir que é um resultado significativo.

Nutricionistas estimam que o valor médio de ingestão de flavonóides é de 1 a 2g por dia, sendo os flavonóis os predominantes¹⁷. Doses diárias recomendadas ainda não foram definidas.

Através destas análises, evidencia-se que a casca do rabanete e suas folhas devem ser utilizadas na alimentação diária por pessoas com índices de doenças cardiovasculares em sua família e como agente preventivo de tais anomalias por possuir ação antioxidante, minimizando a peroxidação lipídica e pelo seu efeito no combate aos radicais livres¹⁵.

Conclusão

O legume denominado popularmente rabanete, pode ser incluso no rol de alimentos funcionais, resultando em redução do risco de doenças e manutenção da saúde. Tendo em vista o seu baixo consumo, propõe-se sua inclusão na dieta diária.

Torna-se relevante a continuidade de estudos com este vegetal, buscando evidenciar quais os tipos de flavonóides estão presentes em maior quantidade, quais os grupos predominantes, buscando também avaliar a sua toxicidade, para que ensaios toxicológicos permitam o emprego de doses seguras dos flavonóides como fármacos.

BIBLIOGRAFIA

1. Borges, VC. *Alimentos funcionais: prebióticos, probióticos, fitoquímicos e simbióticos*. In: Waitzberg DL. *Nutrição Enteral e Parenteral na Prática Clínica*, Atheneu: São Paulo, 2001.
2. Anjo, D.F.C. *J. Vasc. Br.* **2004**; 3(2); 145.
3. Ada, American Dietetic Association; Position of the American Dietetic Association: functional foods. **1999**; 10: 1278.
4. German, B; Dillard, C. J.; *J. Sci. Food Agric.* **2000**; 80; 1744.

5. Peterson, J.; Dwyer, J.; *Nutrition Research*, 1995, 18(12);
6. Hillis, W.E.; Swain, T.; *J. Sci. Food Agric.* **1959**, 10; 135.
7. Bohm, B.A.; *Bot. Rev.*, 1987, 53, 197.
8. Lopes, R.M.; Oliveira, T.T.; Nagem, T.J.; Pinto, A.S.; *Revista Biotecnologia*, **2000**, 17, 18.
9. Lim, M.; Anderson, H.; Flavin, M.T.; Pai, Y.S. *Journal Natural Products*, **1997**, 60, 884.
10. Lin, B.B.; Chen, H.L.; Huang, P.C. *Nutr. Rep. Int.* **1986**, 34, 821.
11. Kirk, E.A.; Sutherland, P.; Wang, S.A.; Shait, A., Leboeuf, R.C.; *J. Nutr.* **1988**, 12, 954.
12. Harborne, J.B; Flavonoids. In *Phytochemistry VII.* (L.P. Miller, ed.). Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1973.
13. Harborne, J.B.; *Biochem. Syst. Ecol.* **1977**, 5, 7.
14. Pietta, P.G.; Mauri, P.L.; Manera, E.; Ceva, P.L.; Rava, A. 1989. *Chromatographia.* **1989**, 27, 509.
15. Marcucci, M. C.; Woisky, R. G.; Salatino, A. Uso de cloreto de alumínio na quantificação de flavonóides em amostras de própolis. (Disponível em: <<http://www.bichoonline.com.br/artigos/apa0014.htm>> Acesso em **02/02/2009**).
16. Brasil. Ministério da Agricultura. Anexo VI - Regulamento técnico para fixação de identificação e qualidade de própolis. Brasília, DF. Ministério da Agricultura, 2002.
17. Silva, M. B. S. Flavonóides com capacidade antioxidante. Artigo de revisão, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2005.

Rejane D. P. Mota^{*1}, Talita L. C. de Castro¹, Tatiana de Oliveira Zuppa² & Eliane V. Rosa¹

¹ FATEC Senai Roberto Mange

² Universidade Estadual de Goiás - UEG, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, 2008.

*e-mail: rejane.senai@sistemafieg.org.br

Estudo Teórico da Relação Estrutura Atividade Contra o Câncer

Tayane H. Siqueira & Lilian T. F. M. Camargo

As atividades biológicas de 34 derivados análogos da Indolo[2,1b]quinazolina sintetizados foram testadas *in vivo* e *in vitro* contra o câncer de pulmão. Com o objetivo de relacionar os parâmetros físico-químicos destes derivados com a atividade anticancerígena, cálculos de mecânica quântica molecular foram realizados usando a teoria do funcional da densidade com o funcional de troca e correlação B3LYP e com o conjunto de base 6-31G* implementados no pacote de programa Gaussian 03. Os descritores obtidos nos cálculos teóricos foram relacionados com a atividade anticancerígena usando métodos da estatística multivariada implementados no programa quimiométrico EInsight. A análise de componentes principais (PCA) mostrou que quatro descritores eletrônicos são suficientes para separar os compostos em duas classes: ativos e inativos. Com base nos descritores selecionados pode se sugerir novos compostos para síntese que sejam mais ativos contra o câncer de pulmão.

Palavras-chave: *Palavra chave: Quinazolina, câncer, DFT e PCA*

The biological activities of the Indolo[2,1b]quinalozine and thirty and four analogue compounds were synthesized and tested *in vitro* against the human lung cancer cells. With the aim to correlate the physical chemical parameters of those compounds with the anticancer activity, quantum molecular calculations were carried out using the Density Functional Theory (DFT) with the exchange correlation functional B3LYP and the basis set 6-31G* implemented in Gaussian 03 suite of program. The descriptors obtained from the theoretical calculations were related to the anticancer activity using the multivariate statistical methods implemented in the EInsight chemometrics program. The Principal Component Analysis (PCA) showed that four electronic descriptors are able to separate the compounds into two classes: active and inactive. From the selected descriptors it is possible rationally to design new compounds for synthesis that can be more active against lung cancer cells.

Key words: *Quinazoline, cancer, DFT e PCA*

Introdução

O câncer é uma doença que tem assustado a sociedade, pois tem causado muitas mortes em todo o mundo. No Brasil, segundo o INCA estima-se que 466.730 novos casos de câncer surgirão em 2009¹. Esta doença é caracterizada pelo crescimento anormal de células causadas por mudanças na manifestação de características genéticas, levando a um desequilíbrio na proliferação e morte de células, resultando em uma população de células tumorais que podem invadir tecidos e causar metástase a áreas distantes do organismo podendo levar a morte².

As causas do câncer são muito variadas e para vários tipos de câncer elas permanecem desconhecidas, possivelmente estão relacionadas com os fatores externos (o meio ambiente e o estilo de vida) e internos (genéticas)².

O câncer de pulmão é o tipo mais comum de câncer no mundo, neste trabalho estaremos tratando deste tipo de câncer em particular. O padrão da ocorrência desse tipo de neoplasia é determinado por um passado de grande exposição ao tabagismo. Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA) o câncer de pulmão é uma doença letal. E a taxa de sobrevivência em cinco anos varia de 13% a 21% em países desenvolvidos e de 7% a 10% em países em desenvolvimento. Verifica-se também que o tabagismo é principal fator de risco para o desenvolvimento dessa neoplasia, em que, os fumantes possuem cerca de 20 a 30 vezes mais riscos de adquirir essa doença do que uma pessoa não fumante¹.

Atualmente não existe cura para o câncer de pulmão, o tratamento disponível para o seu controle não tem excelente eficácia e, em geral, apresenta efeitos colaterais indesejáveis³ por isto cresce o número de pesquisas que visam a formação de novos fármacos^{4,5,6,7} para o combate eficaz desta doença, foi neste esforço que um grupo da Índia sintetizou um grupo de compostos derivados da indolo [2,1B] quinazolina para ensaios biológicos contra várias linhas de câncer⁸. O presente trabalho pretende investigar usando química quântica computacional e métodos quimiométricos a relação entre a estrutura⁹ e a atividade anti cancerígena de 34 quinazolininas. Sendo 25 ativas contra o câncer de pulmão e inativas.

Metodologia

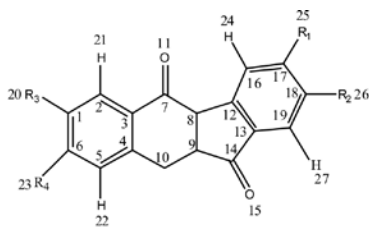
Inicialmente fez-se a análise conformacional dos compostos usando método semi-empírico PM3⁶ implementado no software Hyperchem Release 7.5¹⁰ Em seguida as moléculas foram otimizadas usando a Density Functional Theory (DFT) com o funcional de troca e correlação B3LYP^{11,12} e o conjunto de funções de base 6-31G* implementados no pacote de programa Gaussian03.¹³ Após a otimização foram calculadas as propriedades moleculares (descritores) para os 34 compostos sob estudo. A Figura 1 mostra a estrutura química da indolo [2,1b] quinazolina com a respectiva numeração adotada e seus derivados análogos.

Os descritores moleculares calculados neste trabalho com o objetivo de correlacioná-los com a atividade contra o câncer de pulmão foram: logP; volume (*V*); polarizabilidade (α); ordens de ligação (Bn-m: ordem de liga) derivadas da análise populacional Natural Bond Order (NBO); ângulos de ligação ($A_{n,m,p}$); ângulos diedrais ($D_{n,m,p,o}$); momento de dipolo (μ); energias dos orbitais de fronteira: Highest Occupied Molecular Orbital (E_{HOMO}) e Lowest Unoccupied Molecular Orbital (E_{LUMO}); dureza (η); eletronegatividade de Mulliken (χ); Gap ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) e cargas atômicas parciais (c_n) derivada do potencial eletrostático usando o método ChelpG.¹¹, Refratilidade, Energia de Hidratação, e Polarizabilidade.

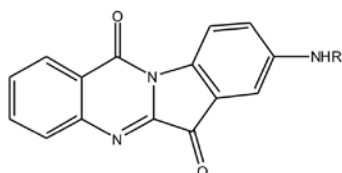
As estruturas químicas e os valores de GI_{50} usados neste trabalho foram obtidos de Sharma et al. (2002).⁶ Os compostos podem ser divididos em dois grupos: ativos (1-25), com GI_{50} até 100 μ mol/L, e inativos (26-34), com GI_{50} acima de 100 μ mol/L.

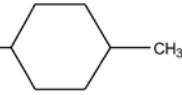
A correlação entre os descritores calculados e a atividade dos derivados análogos contra o câncer de ovário foi feita usando método da estatística multivariada: Análise de Componentes Principais (PCA)¹⁴ que do ponto de vista matemático, o PCA é um método que consiste em decompor uma matriz de dados originais **X** de posto *r* em uma soma de *r* matrizes de posto 1, em que o posto é o número de vetores linearmente independentes da matriz **X**. As matrizes de posto 1 são os produtos dos vetores de scores (S_h) pelos transpostos dos vetores de loadings (I_h), como mostra a Equação 2.^{15,16}

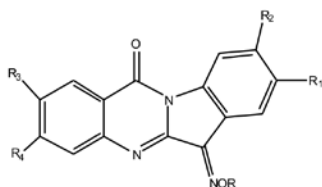
$$\mathbf{X} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{I}_1^T + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{I}_2^T + \dots + \mathbf{S}_h \cdot \mathbf{I}_h^T \quad (02)$$



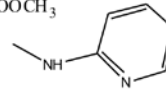
1. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
2. $R_3 = NH_2$; $R_1 = R_2 = R_4 = H$
3. $R_1 = Br$; $R_2 = R_4 = H$
4. $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$
5. $R_1 = NH_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$
6. $R_1 = Me$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$



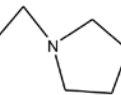
7. $R = C(O)CH_3$
8. $R = C(O)CH_2CH_2CH_3$
9. $R = C(O)CH_2CH_3$
10. $R = C(O)CH_2Cl$
11. $R = C(O)CH_2$ 

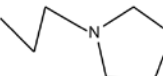


12. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R = H$
13. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2OH$
14. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2COOCH_3$

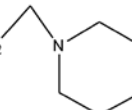
15. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2$ 

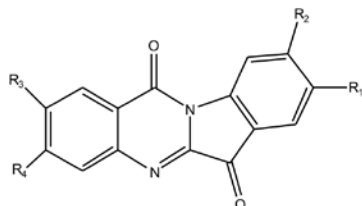
16. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -C(O)CH=CH-Ph$
17. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2CH_2-NMe_2$
18. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2CH_2-NMe_2$

19. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2$ 

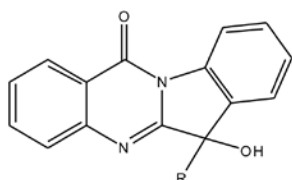
20. $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2$ 

21. $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2-NMe_2$
22. $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2CH_2-NMe_2$
23. $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2OH$
24. $R_1 = Br$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2CH_2-NMe_2$

25. $R_1 = Br$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R = -CH_2$ 



26. $R_3 = Br$; $R_1 = R_2 = R_4 = H$
27. $R_3 = NO_2$; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
28. $R_3 = R_4 = OMe$; $R_1 = R_2 = H$
29. $R_1 = R_2 = -OCH_2$; $R_3 = R_4 = H$
30. $R_1 = OMe$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$



31. $R = -CH_3$
32. $R = -CH_2CH_3$
33. $R = -CH_2CH_2CH_2CH_3$
34. $R = -OCH_2CH_2O-Ph$

Figura 1: Estruturas moleculares e numeração atômica adotada nos cálculos da Indolo[2,1B] quinazoline e seus derivados análogos.

A principal vantagem no uso da análise de componentes principais é a possibilidade de diminuir a dimensão dos dados originais.

Resultados e Discussão

Foi necessário autoescalar os dados uma vez que as variáveis possuíam diferentes escalas, sendo que no autoescalamento cada variável é escalada para ter média zero e variância unitária.¹⁶ Após inúmeras combinações de variáveis, a melhor separação foi obtida usando os descritores B_{5_22} , B_{9_14} , B_{12_13} , B_{17_25} , (onde B representa ordem de ligação). Os valores destas variáveis são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 - Valores das ordens de ligação responsáveis pela discriminação das classes a nível de teoria B3LYP/6-31G*.

Componentes	Porcentagem Individual	Porcentagem cumulada
PC_01	48,2270	48,2270
PC_02	26,9171	75,1441
PC_03	20,2786	95,4228

A Figura 2 mostra que a primeira componente (PC1) é responsável pela discriminação entre compostos ativos (1-25) e inativos (26-34). Sozinha, esta componente explica 48,23% da variância total dos dados. As duas primeiras componentes explicam junta 75,14%. Considerando as três primeiras componentes, 95,42% da variância dos dados são explicadas. Na Tabela 3 está indicado os pesos das variáveis responsáveis pela separação.

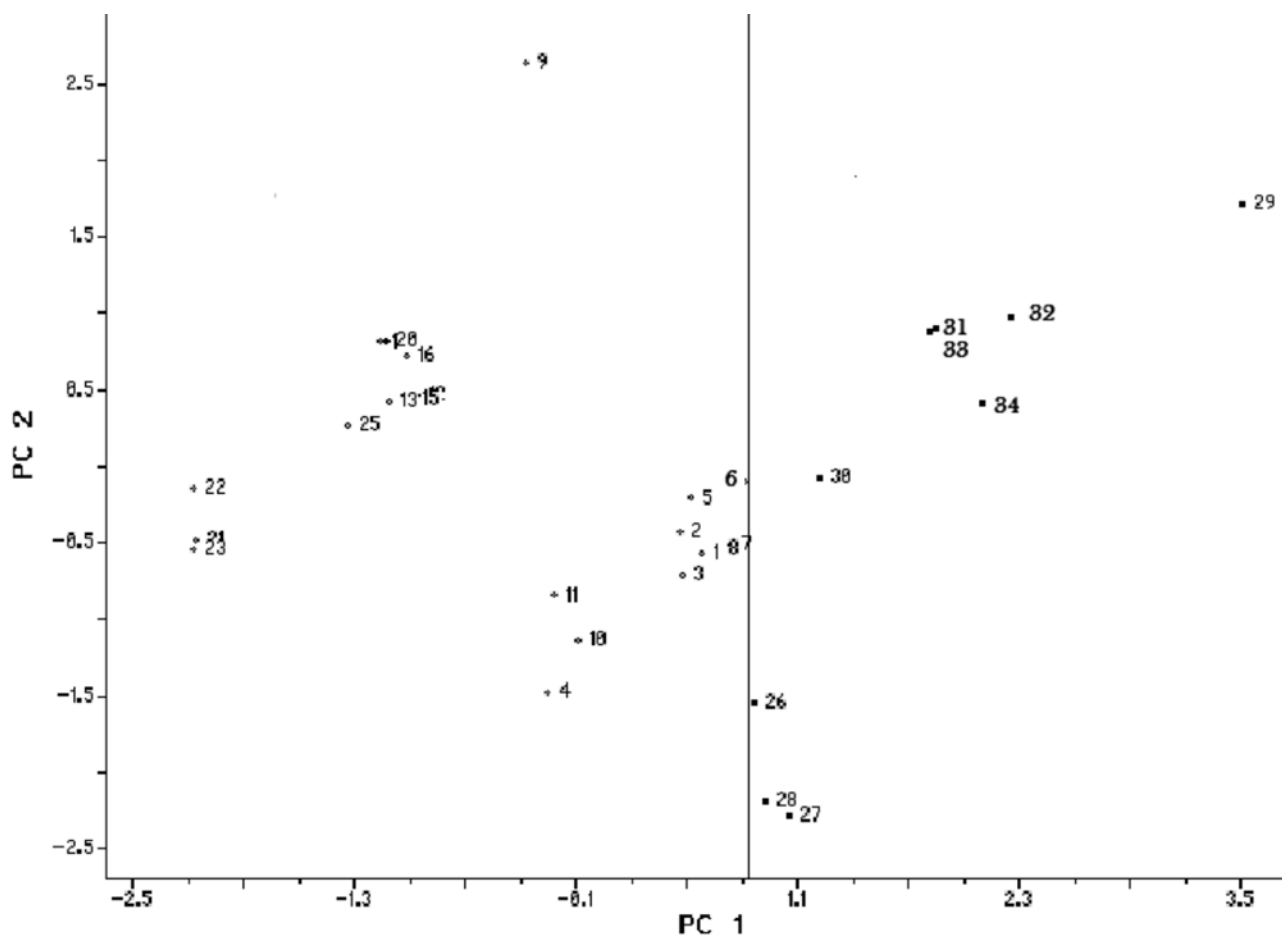


Figura 2: Representação gráfica dos scores obtidos usando o programa Einsight 3.0.

A Equação 3 mostra a influência dos pesos no cálculo dos scores da PC1, a qual foi responsável pela discriminação das classes em ativa e inativa.

$$PC1 = -0,19(B_{5,22}) - 0,62(B_{9,14}) + 0,65(B_{12,13}) + 0,40(B_{17,25}) \quad (03)$$

Com base na Equação 3 para um composto pertencer ao grupo dos compostos ativos deve apresentar altos valores numéricos das variáveis ($B_{9,14}$ e $B_{5,22}$) e baixos valores numéricos das variáveis ($B_{12,13}$ e $B_{17,25}$). Analisando os dados da Tabela 3, observa-se que a ordem de ligação com maior peso na separação das variáveis foi a ordem de ligação entre os átomos 12 e 13 (veja Figura 1) e a variável de menor peso na primeira componente foi a ordem de ligação entre os átomos 5 e 22.

Tabela 2 - Pesos das variáveis na primeira e segunda componente.

Variáveis	PC_01	PC_02	PC_03
B5.22	-0,19	0,85	0,41
B9.14	-0,62	0,24	0,37
B12.13	0,65	0,23	0,25
B17.25	0,40	0,40	0,80

Aplicando a técnica de quimiometria: Análise de Componentes Principais (PCA), foi selecionados os descritores calculados teoricamente que estão correlacionados com a atividade contra o câncer de mama. As variáveis que melhor discriminaram as moléculas ativas e inativas foram as ordens de ligação entre os átomos (Figura 1): 5-22, 9-14, 12-13 e 17-25. Com base nos resultados, é possível mapear indicativos para a síntese novos compostos que sejam ativos contra o câncer de ovário, ou seja, é necessário aumentar o valor numérico das variáveis ($B_{5,22}$ e $B_{9,14}$) e diminuir o valor numérico das variáveis ($B_{12,13}$ e $B_{17,25}$) que foram significativas na separação das moléculas quanto à sua atividade.

BIBLIOGRAFIA

1. Brasil; *Estimativa 2008: Incidência de Câncer no Brasil*. INCA: Rio de Janeiro, 2007.
2. Ruddon, R. W.; *Cancer biology*, 4th. Oxford University Press: Michigan, 2007.
3. Temmink, O. H.; Prins, H. J., Van Gelderop, E., Peters, G. J.; *Brit. J. of canc.*, **2007**, *96*, 61.
4. M. V. Ramana Reddy, Muralidhar R. Mallireddigari, Stephen C. Cosenza, Venkat R. Pallela, Nabisa M. Iqbal, Kimberly A. Robell, Anthony D. Kang, And E. Premkumar Reddy. Design; *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 86.
5. Kyeong Lee, A Jung S. Ryu, B Yinglan Jin, A Woncheol Kim, A Navneet Kaur, A Sang J. Chung, A Yong-Jin Jeon, Bjoon-Tae Park, B Ji S. Bang, B Hong S. LEE, B Tae Y. Kim, B Jung J. Leea AND Young-soo Hong; *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2008.
6. Vedula M. Sharma,* K. V. Adi Seshu, V. Chandra Sekhar, Sachin Madan, B. Vishnu, P. Aravind Babu, C. Vamsee Krishna, J. Sreenu, V. Ravi Krishna, A. Venkateswarlu, Sriram Rajagopal, R. Ajaykumar and T. Sravan Kumar. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2004**, *14*, 67.
7. Vedula M. Sharma,* K. V. adi Seshu, C. Vamsee Krishna, P. Prasanna, V. Chandra Sekhar, A. Venkateswarlu, Sriram Rajagopal, R. Ajaykumar, Dhanvanthri S. Deevi, N. V. S. Rao Mamidi and R. Rajagopalan; *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2003**, *13* 1679.
8. Sharma, V.M.; Prasanna, P.; Seshu, k.V.A.; Renuka, B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **2002**, *12*, 2303.
9. Mati, K.; Labonov, V.S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *96*, 1027.
10. Hyperchem, Release 7.0, Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA.
11. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
12. Becke, A. D.; *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098.
13. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R., J. A. Montgomery, JR.; Vreven T.; Kudin K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar S. S.; Tomasi J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega,

N.; Petersson G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, Toyota, M., K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M., Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C., Jaramillo, J.; Gomperts R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strai, N M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Q. CUI, Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liashenko, G. LIU, A.; Piskorz P., Komaromi, I.; Martin R. L.; Fox, D. J.; Keith, Al-laham, T. M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, Wong, W.; Gonzalez, M. W.; C.; Pople, J. A.; Gaussian 03, Revision B.04, gaussian, inc., Pittsburgh pa, 2003.

14. Press, S.J. Applied multivariate statistics. Holts, Rinehart and Winston: New York, 1972.
15. Massart, D. L.; *Chemometrics tutorial*. Amsterdam, Elsevier, 1990.
16. Magalhães, D.; Bruns, R. E.; Vasconcellos, P. C. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 577.

Tayane H. Siqueira¹, Lilian T. F. M. Camargo^{*1}

¹ Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, CP 355, CEP 75113-630, Anápolis, GO, Brasil

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

Validação da Metodologia Analítica de Granulometria para a Penicilina G Benzatina

Rodrigo C. de Oliveira & Marcell Gamboa

A Penicilina G Benzatina é um antibiótico que faz parte do grupo dos β -lactâmicos, com eficácia no tratamento de sífilis e na profilaxia da febre reumática. O interesse principal deste trabalho é propor a validação do método granulométrico desta substância por meio da técnica de espalhamento de luz (Difração a Laser), onde, as partículas ficam dispersas num fluido em movimento sobre a qual é incidido um feixe de luz monocromático (Laser). Os resultados obtidos na validação foram tratados estatisticamente por análise de desvio padrão. O método demonstrou-se atender aos requisitos de boas práticas em laboratórios (BPL) exigidos pela legislação brasileira em vigor, RE n° 899 de 29 de maio de 2003 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, sendo, portanto, preciso e confiável para a medição das partículas da Penicilina G Benzatina.

Palavras-chave: *tamanho de partícula, espalhamento de luz, validação.*

Is the Penicilina G Benzatina an antibiotic that is part of the group of the β -lactâmicos, with effectiveness in the syphilis treatment and in the prophylaxis of the rheumatic fever. The main interest of this work is to propose the validation of the method particle size of this substance through the technique of light scattering (Laser Diffraction), where, the particles are dispersed in a fluid in movement on which a monochrome light bunch is happened (Laser). The results obtained in the validation statistics were treated by analysis of standard deviation. The method demonstrated to assist to the requirements of good practices in laboratories (BPL) demanded by the Brazilian legislation in vigor, RE n° 899 of May 29, 2003 of the National Agency of Sanitary Surveillance, being, therefore, need and reliable for the measurement of the particles of the Penicilina G Benzatina.

Keywords: *particle size, light scattering, validation.*

Introdução

O presente artigo foi concebido sob o signo da objetividade e da simplicidade sem, contudo, abrir mão do rigor da informação e da abrangência do conteúdo sobre validação do método de tamanho de partículas para a Penicilina G Benzatina.

A tecnologia do estudo do tamanho de partículas tem desempenhado um papel de importância crescente na tecnologia moderna. Isto se deve tanto ao seu potencial de conservação de energia e de materiais, quanto à sua capacidade de produzir produtos que, de outro modo, seriam processados a um custo maior e ou com qualidade inferior.

Na indústria farmacêutica a determinação do tamanho de partículas de matérias-primas é de grande importância, pois por meio dos resultados desta técnica pode-se desenvolver e produzir medicamentos, em que sua biodisponibilidade, desintegração e dissolução não serão afetadas.

Para o futuro, as expectativas são de que os produtos gerados a partir do estudo do tamanho de suas partículas exerçam uma função preponderante em termos globais como produtos de alto desempenho para aplicações críticas envolvendo tecnologia avançada e desta maneira contribuindo para que a ciência e a tecnologia cumpram o seu papel de prover a melhoria do bem estar da humanidade.

Foi utilizado o equipamento da Malvern denominado Mastersizer 2000 para determinar o tamanho das partículas da Penicilina G Benzatina. Este equipamento é baseado no Método de Espalhamento de Luz Laser e Difração Fraunhofer. O princípio de operação deste equipamento é fazer com que as partículas fiquem dispersas num fluido em movimento sobre a qual é incidido um feixe de luz monocromático (Laser). Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) formando um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e formato das partículas. Detectores estrategicamente espalhados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O

sinal é então convertido para distribuição de tamanho de partículas através de algoritmos matemáticos que podem ser a teoria de espalhamento Mie ou pela teoria de difração de Fraunhofer^{1,2,3,4}.

A teoria de espalhamento Mie apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz incidente sobre partículas esféricas e pode ser aplicada para partículas com diferentes formatos e razões de aspecto. Para sua aplicação, porém, é necessário um conhecimento prévio dos índices de refração do material que está sendo analisado e do meio em que ele se encontra^{2,3,4}.

A teoria de difração de Fraunhofer é aplicada nos casos onde as partículas são opacas e maiores que o comprimento de onda da luz. A partícula altera a intensidade e o ângulo do feixe de luz espalhado, com utilização do laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica)^{2,3,4}.

A análise granulométrica pode ser feita utilizando a via seca onde o meio dispersante é o ar. Esta técnica tem como princípio a dispersão da amostra em ar, através da aceleração das partículas a velocidades próximas à do som (300m/s), na esperança de que as forças de cisalhamento irão separar e dispersar as partículas agregadas^{5,6}.

Método utilizado principalmente para partículas inorgânicas, pois a pressão utilizada pode causar fragmentações nas partículas orgânicas maiores que 25 μ m e aglomeração nas partículas menores que 5 μ m^{5,6}.

A determinação granulométrica por via úmida tem como princípio a dispersão da amostra em um líquido. Esta técnica é muito utilizada para partículas orgânicas e partículas menores que 25 μ m pelo fato de maior dispersão destas partículas em meio líquido.

A principal dificuldade na utilização desta técnica é a escolha do líquido correto para conseguir uma dispersão estável, pois a amostra não pode dissolver e nem formar aglomerados durante o processo, se necessário utilizar surfactante para diminuir a tensão superficial do meio dispersante. A utilização do ultra-som durante o processo pode diminuir a presença de aglomerados, mas em excesso pode causar a fragmentação das partículas.

Têm-se então, como objetivo a validação do método granulométrico de Penicilina G Benzatina e provar por meio dos parâmetros de repetibilidade, precisão e precisão intermediária que o método utilizado é eficaz e

seguro, tornando os resultados mais próximo possíveis do valor real.

O método de tamanho de partículas por não constar em nenhum compêndio oficial tem que ser validado e a análise de tamanho de partícula é um dos fatores físico-químicos que pode afetar a biodisponibilidade de um fármaco. Portanto, diante da importância do assunto para a tecnologia farmacêutica nacional, espera-se dar uma importante contribuição para a melhoria do senso crítico de novos e antigos usuários, bem como de operadores dos equipamentos envolvidos, em buscar desenvolver e validar novas metodologias confiáveis de tamanho de partículas para outras substâncias^{3,4,7}.

Metodologia

Procedimento

Foi transferido 100 mg de Penicilina G Benzatina para o medidor de partículas marca Malvern Mastersizer modelo Hydro 2000S (A). Para atingir a obscuração desejável (3% a 30%) a amostra ficou 5 minutos no medidor de partículas a uma rotação de 1855 rpm e sobre tratamento de ultrassom (5%). Após esse tempo foi iniciado as medidas do tamanho das partículas, sendo que os parâmetros utilizados foram:

- Fluido: Água destilada
- Índice de refração: 1,45 – 0,001
- Tempo de Medida: 6 segundos
- Tempo de Background: 6 segundos

A medição das partículas da amostra é devido à interação do feixe de luz (fonte de He-Ne de baixa potência 2mW) com as partículas da Penicilina G Benzatina em água destilada. Quando este feixe de luz atinge uma quantidade de partículas da amostra ocorre o espalhamento de luz, sendo que uma parte da luz será absorvida e a outra transmitida. O espalhamento inclui a luz refratada, refletida e difratada. Desta forma, o diâmetro médio das partículas da Penicilina G Benzatina é, então, medido pela intensidade de energia da luz em determinados ângulos de espalhamento. Um conjunto de lentes, detectores foto-elétricos contidos no equipamento e um microprocessador captam a intensidade de energia espalhada e, assim, tem-se a distribuição granulométrica de partículas.

Estudo de Validação

A precisão foi avaliada com relação à reprodutibilidade e a precisão intermediária. A reprodutibilidade foi determinada pela análise em sextuplicada da mesma amostra. A precisão intermediária foi determinada em dias diferentes por analistas diferentes.

Resultados e Discussão

O comparativo entre o fluido utilizado (Água destilada) e a amostra (Penicilina G Benzatina) está demonstrado no gráfico de Background (Figura 1):

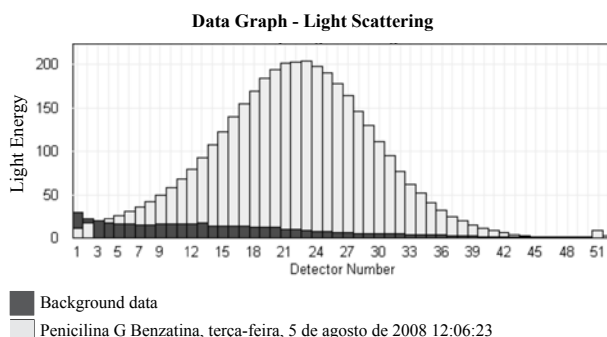


Figura 1 - Gráfico de Background

Os resultados obtidos na repetibilidade, precisão e precisão intermediária estão resumidos nas Tabelas 1, 2, 3 que correspondem aos histogramas 1 (Figura 2), 2 (Figura 3) e 3 (Figura 4).

Repetibilidade

Tabela 1 - Resumo dos resultados da análise de repetibilidade.

Testes	D(0.10)	D(0.50)	D(0.90)
	µm	µm	µm
1	5,73	15,16	38,25
2	5,79	15,02	37,4
3	5,76	15,20	38,7
4	5,78	15,25	38,12
5	5,73	14,70	38,17
6	5,75	14,90	38,13
Média	5,76	15,04	38,13
SD	0,025	0,210	0,418
RSD (%)	0,435	1,393	1,096

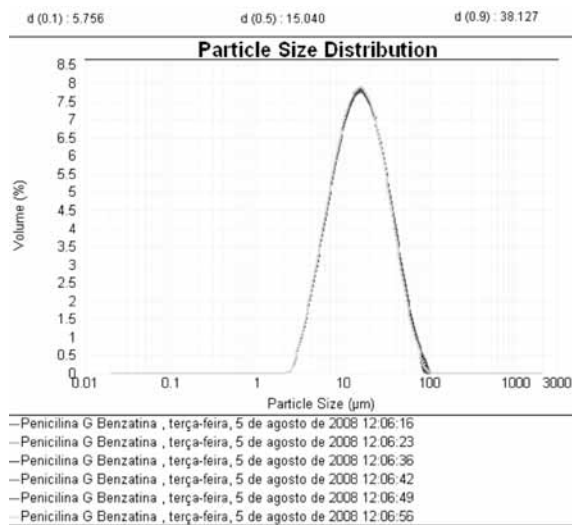


Figura 2 - Histograma de sobreposição do teste de repetibilidade realizado em sextuplicata.

Tabela 2 - Resumo dos resultados da análise de precisão.

Testes	D(0.10)	D(0.50)	D(0.90)
	µm	µm	µm
1	5,86	15,6	37,54
2	5,85	15,21	37,15
3	5,87	15,28	37,78
4	5,86	15,21	37,60
5	5,88	15,19	37,10
6	5,78	15,11	37,20
Média	5,85	15,11	37,40
SD	0,035	0,251	0,281
RSD (%)	0,611	1,662	0,753

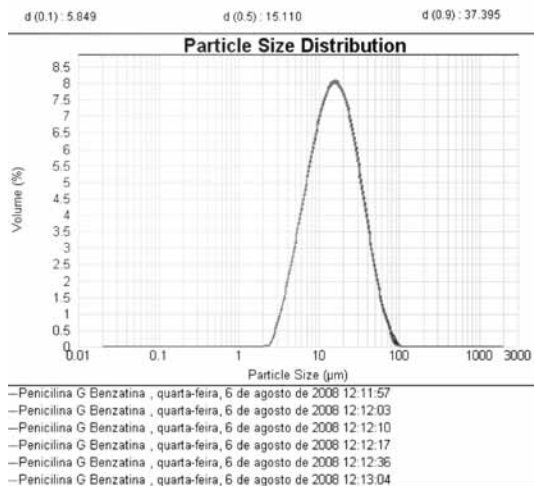


Figura 3 - Histograma de sobreposição da análise de precisão realizada em sextuplicata.

Precisão Intermediária

Tabela 3 - Resumo dos resultados da análise de precisão intermediária.

Testes	D(0.10)	D(0.50)	D(0.90)
	µm	µm	µm
1	5,36	14,33	36,6
2	5,42	14,41	37,38
3	5,41	14,39	37,16
4	5,42	14,37	37,17
5	5,41	14,32	36,96
6	5,4	14	37,05
Média	5,4	14,3	37,05
SD	0,023	0,153	0,263
RSD (%)	0,417	1,066	0,710

Repetibilidade

Os resultados obtidos (Tabela 1) representam a eficácia do equipamento e do método em relação a repetição dos resultados para seis análises da mesma amostra de penicilina G benzatina.

Adotou-se o seguinte critério de aceitação para este teste de repetibilidade:

O desvio padrão relativo RSD % para as seis leituras deve apresentar valores < 2% para os diâmetros (D0.10, D0.50 e D0.90).

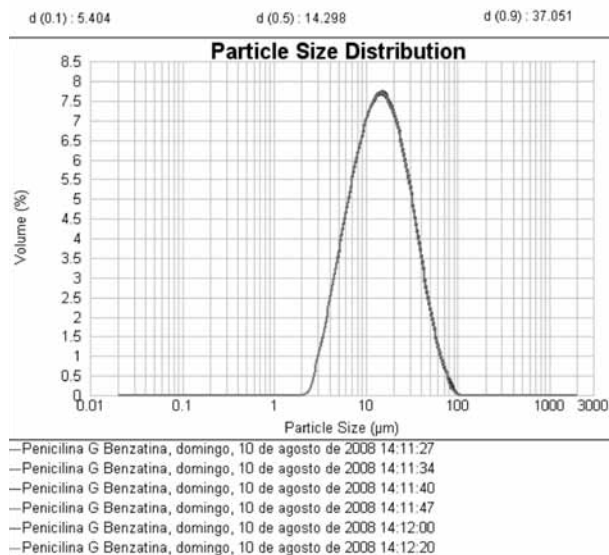


Figura 4 - Histograma de sobreposição da análise de precisão intermediária realizada em sextuplicata.

Precisão

Os resultados obtidos (Tabela 2) no teste de precisão é a avaliação da reprodutibilidade dos valores dos diâmetros (D0.10, D0.50 e D0.90) obtidos em 6 (seis) medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra da Penicilina G Benzatina.

Adotou-se o seguinte critério de aceitação para este teste de precisão:

O desvio padrão relativo RSD % para as seis leituras deve apresentar valores para $D(0.50) < 3\%$ e $D(0.10)$ e $D(0.90) < 5\%$ para produtos que apresenta tamanho médio $D(0.50) > 10 \mu\text{m}$. Para produtos com $D(0.50) < 10 \mu\text{m}$, uma boa reprodutibilidade é aquela em que, o RSD % de $D(0.50) < 6\%$ e $D(0.90)$ e $D(0.10) < 10\%$.

Observando-se os resultados das tabelas 2 e 3, fica evidente que o método atende o critério de aceitação ($D(0.50) < 3\%$ e $D(0.10)$ e $D(0.90) < 5\%$), pois o tamanho médio das partículas para $D(0.50)$ apresentou-se maior que $10 \mu\text{m}$ (dez micrômetros).

Precisão Intermediária

A checagem da precisão intermediária do método é feita por um segundo analista em dia diferente.

Os resultados dos dois analistas devem ser combinados para que a média do RSD % $D(0.50)$ seja $<$ que 3% .

Na Tabela 2 e 3, pode-se observar a comparação entre os resultados obtidos pelo 1º e 2º analista. O RSD % $D(0.50)$ encontrado pelo 1º analista foi de $1,662\%$ e para o 2º analista foi de $1,066\%$. Portanto, a média do desvio padrão relativo RSD % $D(0,50)$ é igual $1,364\%$, atendendo o critério de aceitação estabelecido para a precisão intermediária.

Conclusão

Os resultados da validação obtidos neste estudo demonstraram que o método de tamanho de partícula para a Penicilina G Benzatina é satisfatório para seu uso planejado, atendendo os requisitos de boas práticas de laboratório^{8,9}.

Do exposto, pode-se concluir que, de acordo com o princípio físico no qual cada método de análise de tamanhos de partículas seja desenvolvido utilizando o medidor de partículas da MALVERN, pode-se chegar a

resultados eficazes e seguro, porque:

- A medida é não intrusiva, isto é, a medida ocorre dentro do aparelho, sem a interferência do meio ou do operador;

- A repetibilidade é de $\pm 2\%$;

- O instrumento é muito fácil de ajustar e operar.

Estudar e propor modelos matemáticos que permitam correlacionar a validação entre técnicas de partículas diferentes.

BIBLIOGRAFIA

1. Guardani, R.; Nascimento, C. A. O.; Onimaru, R. S. **2002**, 126, 42. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n.899, 2003.
2. Hausner, H.H.; *Powder Technol.* **1981**, 30, 3.
3. Malvern Instruments, *Sample Dispersion & Refractive Index Guide*, Malvern Instruments Ltd.: Spring Lane South, 1996.
4. Rawle, A.; *Basic Particles of Particle Size Analysis*. Disponível em: <http://www.malvern.co.uk>. Acesso em: **12/05/2008**.
5. Iacocca, R. G.; *ASM Handbook*, **1998**, 7, 234.
6. Jillavenkatesa, A.; Dapkunas S. J.; Lum L. H. Goetzl, G. C. NIST Recommended Practice guide – Special Publication 960 – 1, Washington, 2001.
7. Vogel, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 4 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.
8. ANVISA, Resolução – RDC n. 210. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: **14/05/2008**.
9. ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 899, 2003.

Rodrigo C. de Oliveira¹ &
Marcell Gambôa^{*2}

¹ IPOG - Faculdades Oswaldo Cruz, Goiânia, GO, Brasil

² Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, Anápolis, GO, Brasil

*E-mail: marcellgambôa@hotmail.com

A Biotecnologia no Brasil



A grande parte de nossa competência técnica científica ligada à biotecnologia ainda está fixada na academia, ou seja, em universidades, centros de pesquisa e escolas técnicas.

Nos últimos tempos, a Biotecnologia tem cada vez mais sido alvo de ótimas discussões nos setores produtivo, acadêmico e governamental. É constante a cobertura da mídia face aos grandes benefícios que a Biotecnologia pode trazer à humanidade: as constantes descobertas e novos produtos lançados no mercado, como alimentos, cosméticos, medicamentos, processos terapêuticos, testes de diagnóstico e biocombustíveis. As novas tecnologias desenvolvidas e em desenvolvimento, através de processos biotecnológicos, são sem dúvida fascinantes, intrigantes e desafiadoras.

Mas o que é biotecnologia? Considerando a Convenção sobre Diversidade biológica de 1992, pode-se considerar a biotecnologia como um conjunto de tecnologias que utilizam sistemas biológicos, organismos vivos e/ou seus derivados para a produção ou modificação de produtos e processos específicos, bem como para gerar novos serviços de alto impacto em diversos segmentos industriais. O conceito de biotecnologia moderna tem sido mais utilizado, envolvendo o uso de engenharia genética para a manipulação de genes na produção de anticorpos, no desenho de drogas, na modificação genética de plantas e animais (transgênicos), entre outros.

Em quais áreas do conhecimento e produção a biotecnologia é inserida e utilizada? A biotecnologia tem grande multidisciplinaridade e transversalidade, podendo envolver e converger a aplicação de conhecimentos de diversas disciplinas e áreas, como a fisiologia humana e vegetal, bioquímica, genética, informática, física, matemática, agricultura, agropecuária, estatística entre

outras. Cito abaixo alguns tópicos correlacionados a produtos, processos e pesquisas:

- i. **Bancos de Germoplasma:** envolve a coleta e preservação de material genético de plantas e animais para preservação e utilização no futuro. Por exemplo, uma rara e específica planta que tem resistência a determinada praga pode ter esse gen identificado, isolado e inserido em outra planta.
- ii. **Biofármacos:** produtos farmacêuticos e/ou medicamentos produzidos através de processos biotecnológicos. Diversos medicamentos são produzidos a partir de moléculas naturais embora hoje haja várias moléculas sintéticas originadas de plantas e/ou animais. Os exemplos mais clássicos são: a penicilina, a partir de fungos; um anti-inflamatório, a partir de plantas; um regulador de pressão sanguínea, a partir de toxina de veneno de serpente; um analgésico, a partir de veneno de um caramujo marinho; um controlador de diabetes e de peso, a partir da saliva de um lagarto, entre outros. Pode-se ainda incluir vacinas, enzimas e hormônios produzidos por rotas biotecnológicas.
- iii. **Biofísica:** associação da física aos sistemas biológicos. Muito utilizada na medicina esportiva, nos aparelhos ortopédicos e para portadores de necessidades especiais, e na produção de calçados.
- iv. **Bioinformática:** programas de computador, formação de bancos

de dados, e modelagem molecular, que podem auxiliar em cálculos de reprodução de microorganismos para buscar, identificar e testar novas moléculas antes de ensaios com animais, entre outras;

- v. **Biomateriais:** produtos com estruturas biológicas em sua composição. Podem ser utilizados: na construção completa ou parcial de órgão e tecidos; em linhas de sutura e colas biológicas utilizadas em cirurgias, absorvíveis pelo organismo; em malha de polímeros impregnada com células nervosas para reparação de lesões de medula, ou com células ósseas ou cartilagens para reparação de ossos e articulações; em ligas metálicas com revestimento biológico para implantes, articulações etc;
- vi. **Bioprospecção:** busca de novas moléculas naturais originadas de plantas e/ou animais, com aplicações como terapêuticas (fitoterápicos e zoterápicos); utilização industrial (corantes e enzimas) e/ou na agricultura (plantas resistentes a doenças);
- vii. **Biotecnologia azul:** refere-se a melhorias na produção de peixes e organismos aquáticos para a indústria de alimentos e farmacêutica;
- viii. **Células Tronco:** estas células são como células matriz, que podem se diferenciar em outro tipo de célula de um organismo. Já estão sendo utilizadas experimentalmente e com relativo sucesso no tratamento de leucemias e doenças do coração;
- ix. **Clonagem:** técnica de reprodução em que é produzido um organismo geneticamente idêntico ao que foi “copiado”. Pode envolver diferentes ferramentas e técnicas biológicas para o melhoramento genético de animais e plantas que, copiados por clonagem, garantem a reprodução de organismos idênticos ao que foi produzido como, por exemplo, plantas melhoradas para resistir a pragas; animais com alta produtividade de carne ou leite; microorganismos modificados para produzir vacinas, etanol, proteínas e outros produtos biotecnológicos. É muito utilizada na produção de bananeiras e violetas;
- x. **Conversão de biomassa:** biomassa é massa de material biológico de plantas ou animais, como: a cana-de-açúcar e soja após sua moagem; o esterco de gado; restos de microorganismos utilizados na produção de vacinas. A conversão desta biomassa pode ser feita para a obtenção de adubos, biodiesel, biogás, etc;
- xi. **Engenharia Tecidual:** técnica de produção de tecidos que pode ser usada para a produção de: próteses completas ou apenas seu revestimento, minimizando o risco de rejeição; próteses; órgãos artificiais completos ou em parte como pele, osso, cartilagem entre outras aplicações, seja em laboratórios ou em outros animais. Também tem inúmeras aplicações em plantas;
- xii. **Genômica, Pós-genômica e Proteômica:** envolvem o estudo dos genes (genoma), quais proteínas determinados genes produzem (pós-genômica) e as proteínas (proteômica) de plantas e/ou animais. A compreensão de suas estruturas e funções pode auxiliar na identificação e no tratamento de doenças até mesmo antes destas se manifestarem;
- xiii. **Nanobiotecnologia:** pesquisa com organismos vivos em escala nanométrica, 1 milionésimo de metro (10^{-9}) para produzir biomateriais, dispositivos e sistemas. Pode ser utilizada: na produção de chips (biochips) e CDs para aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados; em testes laboratoriais

e de imagem no diagnóstico de doenças; em cosméticos e medicamentos em que os produtos penetram até certa profundidade na pele e/ou têm sua liberação controlada conforme o tamanho das partículas utilizadas etc. É uma área que chama muita a atenção, inclusive dos autores de ficção científica, imaginando-se minirobôs injetados no organismo para cirurgias não invasivas ou mesmo como armas;

- xiv. **Terapia Gênica:** tratamento feito através da inserção de uma determinada função genética em células-alvo de um paciente, dando-lhes novas características que passarão a produzir proteínas para combater determinada enfermidade, em função de um problema congênito (de nascença) ou adquirido. O câncer e a esclerose múltipla têm sido um grande alvo destas pesquisas.

Mas o Brasil tem competências em todas estas áreas? Qual o nível de competência? Sim, o Brasil é competente em diversas destas áreas, mas com muitos desafios ainda por vencer. A grande parte de nossa competência técnico-científica ligada à biotecnologia ainda está fixada na academia, ou seja, em universidades, centros de pesquisa e escolas técnicas. As empresas ainda dão pouca prioridade para a contratação de mestres, doutores e pós-doutores para comporem seus quadros, sendo então poucas a utilizarem esta mão de obra altamente qualificada em seus centros de pesquisa e desenvolvimento. Em função desta concentração de competências e conhecimento fora das empresas, as pesquisas são desenvolvidas essencialmente nestes ambientes. A pouca integração entre os setores acadêmico e produtivo - umas das grandes barreiras que ainda temos - leva então a uma pequena ou mesmo nenhuma absorção e/ou transferência tecnológica dos resultados das pesquisas para setor produtivo, mantendo um nível aquém do desejado de competência técnica, científica e de inovação nas empresas nacionais. Muitas tecnologias desenvolvidas e com caráter altamente promissor e inovador não migram do balcão do laboratório acadêmico para estruturas de aumento de escala e, eventualmente, de desenvolvimento e produção para o mercado, atividades estas essencialmente desenvolvidas pelo setor produtivo. Se esta migração e absorção não aumentarem nos próximos anos, poderão repercutir em uma pequena possibilidade de as empresas nacionais terem produtos biotecnológicos no mercado nacional ou internacional. Assim, ficam cada vez menos competitivas, perdendo mercado e sendo absorvidas pelas que crescerem.

Entretanto, o cenário é positivo no sentido de que esta integração tem aumentado, mesmo que paulatinamente. Considerando o setor agropecuário, este tem uma integração maior entre os setores acadêmico e produtivo e, assim, um maior percentual de resultados positivos no mercado. Outras empresas altamente inovadoras e que também mantêm estas parcerias têm tido excelentes resultados no uso de novas tecnologias desenvolvidas, soluções, inovações e lançamento de novos processos produtivos, aumentando significativamente sua competitividade no mercado.

Outras empresas altamente inovadoras e que também mantêm estas parcerias têm tido excelentes resultados no uso de inovações e soluções biotecnológicas desenvolvidas, levando ao uso e/ou comercialização de novos processos e produtos, aumentando significativamente sua competitividade no mercado.

Quantas empresas e profissionais de Biotecnologia o Brasil tem? Qual o seu perfil? A Fundação Biomina, de Minas Gerais, publicou dois estudos em 2007 e 2009 (dados obtidos em 2006 e 2008, respectivamente) com um levantamento das empresas que atuam no setor de biotecnologia e/ou biociências no Brasil. Em 2007 listou-se 71 empresas que atuam no setor em específico, e 181 na grande área de biociências. A região com a maior concentração de empresas de biotecnologia foi a sudeste, com 80,28%; o Centro-oeste e Nordeste apresentaram 5,65% e a região sul 8,45%. A região norte não apresentou registro.

Na publicação de 2009, foram caracterizadas 253 empresas de biociências, um aumento de 39,78%. Cerca de 108 empresas (43%) foram caracterizadas como atuantes em biotecnologia, apresentando um crescimento de 52,12% de 2006 para 2008. A maioria das empresas tem menos de 10 anos de existência, e um número importante já faturou acima de R\$ 1 milhão por ano. Entre as empresas de biociências, 73% afirmaram interagir formalmente com universidades e institutos de pesquisa, e 66% destas depositaram ao menos uma patente, enquanto que dentre as que não interagem, apenas 25% fizeram ao menos um depósito. Ainda, 68,4% das empresas declararam que se beneficiam de instrumentos

públicos de fomento para a inovação, como subvenção, isenção fiscal e crédito facilitado. Estas empresas são por certo ótimos casos de sucesso na utilização de parcerias e instrumentos de financiamento.

Em janeiro de 2010, os pesquisadores Emanuel Santos e Paulo de Andrade da UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, identificaram 12 empresas atuantes no setor de biotecnologia no estado de Pernambuco. A maioria delas está instalada em incubadoras (comunicação pessoal). Isto significa um aumento de 100% considerando-se os números apresentados pelo estudo da Fundação Biomina em 2009.

Quando se faz uma busca de empresas cadastradas no Portal Inovação do MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia), utilizando-se a palavra “biotecnologia” como chave, 82 empresas são identificadas como atuantes na área (acesso em fevereiro de 2010). A maioria destas empresas se cadastrou no portal para oferecer serviços e/ou para apresentar projetos à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), buscando recursos para seus projetos, o que nos permite afirmar que elas têm característica de empresa inovadora. O número de profissionais que atua especificamente em biotecnologia é de difícil mensuração, dada a sua transversalidade, o que poderia levar à duplicidade se se utilizasse termos como os supracitados. Entretanto, ao fazer-se uma busca no Portal Inovação, em fevereiro de 2010, do número de currículos cadastrados na plataforma Lattes do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) que apresentam o termo “biotecnologia” ao menos uma vez no filtro “competências”, são identificados 10.098 nomes, sendo 5.738 (56,82%) com pós-graduação em nível de doutorado e 2.214 (21,93%) de mestrado. Usando o filtro por estado, identificou-se 188 profissionais baseados em Goiás. O portal inovação também pode fazer filtragens por associação de termos, como por exemplo biotecnologia + microorganismos, com 895 profissionais identificados, e biotecnologia + combustível, com 379 nomes, 3 (três) destes em Goiás. Qualquer instituição de ensino, pesquisa, empresa ou profissional, pode se cadastrar no portal ofertando ou mesmo solicitando serviços (bio) tecnológicos. Acadêmicos devem também inserir no Currículo Lattes os

termos pertinentes à suas áreas de atuação e capacitação, para que sejam identificados nas buscas.

Pesquisador, empresário ou ambos? É considerável o número de empresas de Biotecnologia brasileiras que ainda são empresas tipo spin off, micro ou pequenas empresas, nascidas em incubadoras ou ligadas a universidades, o que pode estar em torno de 35%, segundo dados do MDIC (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior). Elas podem então ter sido criadas a partir de grupos de pesquisa ou mesmo pesquisadores independentes que conseguem dar início a pequenos processos de produção de produtos resultantes de suas pesquisas, e começam a conquistar mercados muitas vezes inexplorados. Embora estas situações sejam muito positivas por um lado, por outro eu tenho minhas reservas pessoais quanto a esse movimento. Este desvirtua o papel do pesquisador, que vê a necessidade de se tornar um gestor, se preocupando com impostos, contratação de pessoal, gestão de recursos humanos atuante no setor produtivo, gestão financeira, gestão de produção e outros processos de gestão. Esta migração provoca então a perda de pesquisadores em nível de estado da arte técnico-científica, que passa a gestor com alto risco de insucesso. O ideal seria o pesquisador pesquisando, o gestor administrando e ambos se beneficiando em parceria tipo ganha-ganha.

Qual a diferença técnica entre um pós-graduado e emgraduado? Com o devido respeito a ambos os perfis, em se tratando de desenvolver algum projeto, o pós-graduado por certo tem vantagem, pois já possui: experiência de pesquisa e aprendizado na concepção e elaboração de um projeto; determinação e desenvolvimento de metodologia a ser seguida; experiência em identificar como e onde coletar dados bem como em sua organização e análise crítica; identificação e busca de solução de desvios de processos; discussão e defesa do trabalho realizado, entre outros. É claro que na graduação existe a experiência com a defesa de monografias, mas a escala é substancialmente maior em um programa de mestrado e, principalmente, de doutorado. Quando o profissional passa pelos crivos de defesa de dissertação em um mestrado, ou de uma tese em um doutorado, ele já “aprendeu a aprender” e

o seu desenvolvimento em qualquer atividade, incluindo em uma equipe técnica do setor produtivo, será consideravelmente melhor. Não há dúvidas de que ambos os níveis necessitam de se adequarem para atuar no setor produtivo, mas esta necessidade pode por certo ser minimizada ou mesmo anulada quando a pós-graduação é feita em parceria com uma empresa, ou quando o programa é um mestrado profissional que em princípio gerará um novo produto ou processo.

Se pensarmos em custos, conforme afirmado por alguns empresários, por certo o profissional pós-graduado terá um custo salarial e de encargos maior, mas, por outro lado, levará menos tempo para dar retorno financeiro à empresa, visto que sua capacidade de aprendizado e desenvolvimento é essencialmente melhor. Em um curto ou médio prazo, o balanço tem então maior possibilidade de se tornar positivo para os projetos da empresa. As empresas que absorvem profissionais pós-graduados para atuar em P, D & I (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação) podem também obter incentivos fiscais do governo através de programas de incentivo a inovação, o que também minimizaria seus custos. Ainda, a presença de pós-graduados em uma equipe incentiva outros colaboradores a seguirem este caminho, o que gera o crescimento de um ambiente inovador na empresa. A agregação de valor à força de trabalho é eminente, que então necessitará menor tempo para desenvolver novos produtos ou processos. Dessa forma, dará à empresa maior agilidade e aumentará o valor de seus produtos no mercado, refletindo então na manutenção ou mesmo no aumento de sua competitividade e crescimento. Não podemos esquecer que uma empresa é o que tem em sua força de trabalho, ou seja, seus colaboradores. Se eles são competentes, inovadores e felizes, a empresa terá esta característica e, portanto, terá maior chance de competitividade e sucesso.

Como o governo brasileiro apóia financeiramente projetos em biotecnologia? Não só os projetos em biotecnologia como projetos de P, D & I em outras áreas. O mecanismo é universal, mas a biotecnologia tem recebido atenção especial por ser considerada uma área portadora de futuro. Este apoio ocorre com aporte de recursos reembolsáveis ou não, ou incentivos fiscais,

na redução de impostos em função dos investimentos em pesquisas. Os três formatos já ocorrerem a um tempo considerável no Brasil, mas ainda são pouco utilizados pelas empresas. Todos os mecanismos e programas dependem da apresentação de projetos bem estruturados e justificados aos editais de órgãos de fomento, como o CNPq, CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), FINEP e BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), os mais conhecidos, entre outros. No caso do CNPq e da CAPES têm programas que atendem, por meio de bolsas, universidades, centros de pesquisa e mesmo empresas de forma direta, mas são específicos aos recursos humanos. Os valores nem sempre são atraentes para profissionais do setor produtivo, o que pode ser contornado pela empresa recipiente, pois são muito atraentes na desoneração de investimentos em projetos de P, D & I.

A FINEP e o BNDES têm programas que disponibilizam recursos não reembolsáveis e reembolsáveis de custo abaixo do mercado financeiro para custeio de projetos, desonerando até 95% do custo total, em montantes que podem chegar a R\$ 10 milhões, dependendo do caso. A participação de pós-graduados na gestão dos projetos tem sido um referencial constante para pontuar os projetos apresentados, e já sinalizou uma tendência de se tornar uma obrigatoriedade para determinados casos.

Uma outra forma de financiamento é a indireta, através das leis do bem e de inovação, que disponibilizam incentivos fiscais através de descontos no imposto de renda para empresas que mantêm programas de inovação internos, em parceria com universidades e/ou pela contratação de mestres e doutores. Esta ferramenta é extremamente subutilizada, apesar de ter havido um crescimento nos últimos anos desde a criação das leis. A correta e segura utilização depende de uma gestão consideravelmente simples dos investimentos feitos em P, D & I, também incluindo a elaboração de projetos estruturados, mas muitos empresários desconhecem esta ferramenta e deixam de receber milhares de reais todos os anos, o que permitiria desonerar seus investimentos.

Mais de 200 milhões de reais em recursos não reembolsáveis para projetos de biotecnologia foram disponibilizados entre os anos de 2004 e 2009 através de editais. Outros investimentos governamentais e privados devem ultrapassar os 2 bilhões de reais até o final de

2010.

Qual a importância para o setor de biotecnologia brasileiro, da interação tipo “tripla hélice”, que envolvem empresa + universidade e centros de pesquisa + governo, ou entre empresas e universidades?

O ganho é sem dúvida universal. Quando o governo participa, é principalmente no sentido de fomento direto ou indireto, como citado acima, através principalmente do CNPq, da CAPES, FINEP e do BNDES. A academia participa disponibilizando: infraestrutura de altíssimo custo e tecnologia de ponta; acesso a outros centros de pesquisa em formato indireto, necessários a diversos projetos biotecnológicos, e pesquisadores de excelência e rigor técnico-científico, que terão baixo custo para a empresa. A empresa participa com: experiência de gestão; experiência de mercado; encomenda tecnológica e recursos financeiros diretos.

Diversas empresas nacionais e universidades estão amadurecendo no sentido de integração mútua, embora ainda há muito que melhorar neste sentido. O número de parcerias por certo tem crescido nos últimos anos, embora ainda seja tímido, e pode estar ocorrendo, entre outros fatores, por um maior entendimento e amadurecimento de ambos em relação aos seus verdadeiros papéis e aos prazos e às distribuições dos eventuais lucros e dividendos. Em experiências pessoais no Japão, presenciei a importância de haver o pesquisador pesquisando, e o gestor administrando, cada um em seu papel, otimizando a competência de cada um em prol do sucesso na execução dos projetos. O risco de insucesso é por certo considerável em vários destes projetos, mas há um ganho intrínseco que muitos empresários e pesquisadores deixam de contabilizar: o conhecimento tácito. Dado o alto risco de muitos projetos biotecnológicos, o retorno financeiro direto pode não ocorrer. Entretanto, o ganho indireto já tem sido mensurado em função da capacidade de inovação que as empresas desenvolvem, elevando seu potencial competitivo no mercado, conforme já discutido.

Quais os desafios que ainda enfrentamos para o desenvolvimento da biotecnologia no Brasil?

Em resumo, podemos discutir 5 (cinco) pontos principais: recursos humanos, infraestrutura, investimentos, aspectos de mercado e marcos

regulatórios. Estes pontos foram elencados em meados de 2004 pela Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior (PITCE), e discutidos em 2 (dois) estudos publicados no final de 2009 sobre o setor de biotecnologia brasileiro, encomendados pela Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) ao Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE).

- i. **Recursos Humanos:** nós temos excelência técnica, conforme já discutido, mas precisamos capacitar os estudantes de graduação, pós-graduação e profissionais em um formato mais interdisciplinar, multidisciplinar, e em aspectos da inovação, como a gestão, o empreendedorismo, os projetos e as patentes. Alguns projetos em parceria têm enfrentado dificuldades ao longo da execução pela falta destes conhecimentos em ambos os lados: setor produtivo e academia. A fixação e atração de talentos nas empresas também são um gargalo devido à baixa remuneração oferecida;
- ii. **Infra-estrutura:** Ainda existem dificuldades para se utilizar as estruturas das academias devido: à interação e aos mecanismos ainda incipientes; à falta de conhecimento dos processos de transferência e comercialização de tecnologias. São poucos os projetos induzidos pelo mercado através de encomendas tecnológicas, e é grande a dependência da importação de insumos e equipamentos básicos. Para as estruturas de apoio tecnológico, ainda necessitamos de mais centros de referência para ensaios pré-clínicos, imagem, coleções biológicas, biotérios, entre outros. Os serviços tecnológicos e os serviços em metrologia ainda são insuficientes, bem como a normalização e avaliação de conformidade, entre outros serviços técnicos especializados;
- iii. **Investimentos:** os financiamentos estão se consolidando, mas ainda são irregulares, descontínuos e de baixo volume, com pulverização de recursos; falta foco no desenvolvimento de produtos/processos em projetos das áreas de fronteira; a iniciativa privada ainda tem baixa participação no uso destes recursos, e a avaliação e o monitoramento da aplicação dos recursos têm pouca informação quanto aos objetivos versus resultados. Sobre os investimentos em P&D&I, enfrentamos o baixo investimento privado e de capital empreendedor para a inovação em biotecnologia; temos dificuldades e custos elevados na importação de bens, produtos e serviços;

- iv. **Aspectos de mercado:** o poder de compra governamental ainda é pouco utilizado; é mínimo o conhecimento dos mercados das áreas de fronteira da biotecnologia, e o desenvolvimento das estratégias de mercado ainda é modesto ou inexistente;
- v. **Marcos Regulatórios:** um desafio mundial que enfrenta as dificuldades de proteção intelectual dos produtos biotecnológicos (patentes) e os limites da ética em pesquisa com animais e seres humanos (bioética), entre outros.

Todos estes desafios estão sendo enfrentados e minimizados pouco a pouco pelos governos, pelos setores produtivo, acadêmico e pela população em geral, como pode ser verificado nas mudanças ocorridas nos últimos 5 (cinco) anos tanto no Brasil como no mundo. A simples discussão destes tópicos é um grande reflexo do desenvolvimento e amadurecimento de todos os atores envolvidos direta ou indiretamente, pois à medida que se cresce, novos desafios são encontrados, enfrentados, modificados ou mesmo transpostos. Em qualquer hipótese de transposição ou não das dificuldades, o resultado é sempre o crescimento, pois não existem fracassos, apenas aprendizados!

Wilker Ribeiro Filho*

Biólogo pela Univ. Federal de Goiás, doutor (PhD) em Ciências Médicas / Fisiologia pela Faculdade de Medicina da Universidade de Miyazaki, Japão; consultor de empresas em gestão de projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Tecnológica e Sistemas de Gestão de Qualidade; professor do Mestrado Profissional em Gestão, Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico Farmacêutico da PUC-GO/UEG/UNIEVANGÉLICA; Especialista em Projetos – Biotecnologia, da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI.

*email: wilkersnake@hotmail.com

Inovação, que bicho é este?



De tempos em tempos um tema entra no radar das empresas e na pauta da imprensa. Foi assim com a Qualidade Total nos anos 90, a Responsabilidade Social na primeira década do Século 21. Agora é a vez da Inovação estar em evidência.

Mas o que afinal de contas seria Inovação? É algo muito distante do universo das pessoas? Seriam apenas matérias relacionadas às naves espaciais e coisas do gênero?

A inovação esteve e está presente em todos os aspectos da vida humana e é responsável pela sobrevivência de nossa espécie. Não somente nossa sobrevivência como da evolução, permitindo-nos passar de meros caçadores cuja meta única e exclusiva era garantir a próxima refeição, para seres que fazem elaborados questionamentos filosóficos e existenciais. O grande salto que nos permitiu tal feito foi a Agricultura, uma grande Inovação, que nos propiciou o estabelecimento em lugares fixos, formando uma comunidade com laços sentimentais e com mais tempo disponível para pensar, criar e Inovar.

Portanto olhando para trás e vendo a importância que tem sido a Inovação para a Humanidade, pode-se auferir que para garantir o nosso futuro ela é tão importante quanto foi no passado. Na verdade ela se torna cada vez mais importante. Um exemplo, pelas inovações na saúde, alimentação, saneamento básico entre outros, experimentamos um crescimento vertiginoso da população. E como superar o desafio de manter toda esta gente em um planeta cujo recursos são finitos.? Com a aplicação de mais e mais Inovação, como, por exemplo, as fontes de energia limpa. Não há outra alternativa.

Na modernidade, o papel das empresas no processo

A inovação também não deve se restringir à tecnologia e departamento de P&DI, muito menos só a produtos. Ela envolve processos, modelos de negócio, criação de novos mercados, etc...

de Inovação é fundamental. Existe uma certa confusão entre Invenção e Inovação, sendo as duas diferentes. Inovação = idéia + implementação + resultados. Um bom projeto na gaveta seja de uma empresa ou pesquisador não é Inovação, e somente será se for aplicada e trazer retorno à sociedade através de renda, bem estar, etc... . O agente para fazer que isto aconteça é a Empresa. Daí a importância, muito mais do que retórica, da necessidade e da aproximação e parceria entre Empresas e Academia. O desafio é grande, dois universos com linguagem e ritmo diferentes e um certo preconceito das duas partes. Mas a junção destes dois atores é um processo rico e todos só têm a ganhar com ela, principalmente a sociedade.

O Brasil, como em muitos outros temas, começou bem atrasado no processo de Inovação. As razões históricas que fizeram isto acontecer passa pela maneira paternalista, intervencionista e centralizadora como nos desenvolvemos. Se a livre iniciativa não tem as condições para se desenvolver o espírito e criatividade ficam inibidos, cenário muito diferente que permitiu o

florescimentos dos Estados Unidos. Outro aspecto é o da propriedade intelectual. Se vou desenvolver um produto, empenhando recursos e energia e não tendo a proteção adequada, para que vou me enveredar por este caminho? Esta situação está mudando no Brasil, mas mesmo assim atualmente uma patente pode demorar de 8 à 12 anos para ser concedida. Nos países mais desenvolvidos é em média 2 anos. Mas estes fatos históricos não são justificativas para que fiquemos presos ao passado, são apenas reflexões para que não cometamos erros semelhantes no presente e futuro. Quando o transistor foi criado nos Estados Unidos na década de 40 o Brasil contava apenas com meia dúzia de cientistas. A aproximação das Empresas com Universidades é um movimento que tomou corpo apenas nos anos 90. As Lei do Bem e de Inovação são já do Século 21. Portanto o ambiente que permite a Inovação é muito recente no Brasil, temos feito grandes progressos em pouco tempo o que nos permite ter um otimismo, sempre moderado e com pé no chão, de que estamos no caminho certo.

É chover no molhado dizer que as empresas brasileiras gastam tempo, energia e dinheiro com aspectos não produtivos como atender a complexa legislação tributária, burocracia sempre crescente, normas diversas e de múltiplas interpretações, etc... O desafio é tentar inovar mesmo com este cenário e trocar o pneu com carro em movimento. Na verdade não é uma opção, quem não fizer isto não estará garantindo a perenidade das empresas, objetivo de todo e qualquer empresário. A Fundação Dom Cabral de Belo Horizonte conduziu uma pesquisa e constatou que das 500 maiores empresas em 1973, mais de 80% desapareceram, foram compradas e/ou fundidas. Uma das razões identificadas foi a falta de inovação. A inovação e a mentalidade inovadora propicia uma maior flexibilidade e chances das empresas identificarem as mudanças e tendências, adaptando-se a elas e aproveitando as oportunidades oriundas destas mudanças.

Outra confusão que existe é sobre o que é Inovação. Algumas pessoas acreditam que a Inovação apenas ocorre quando se rompe todos os paradigmas e se revoluciona todo um setor. Isto não é verdade. Existem as inovações incrementais e radicais e as suas variações. Das Inovações apenas 20% são radicais, pois fazê-las custa muito caro e envolve uma grande dose de risco. Portanto muitas

empresas e pessoas são inovadoras sem a consciência de sê-las.

A inovação também não deve se restringir à tecnologia e departamento de P&DI, muito menos só a produtos. Ela envolve processos, modelos de negócio, criação de novos mercados, etc... Diria até que é um estado mental que deve permear toda a empresa. O ideal é que as organizações possuam um sistema estruturado para que a Inovação floresça em todos os níveis. Infelizmente tal sistema não está presente em muitas das instituições, até pela juventude do processo como relatei anteriormente.

As práticas comuns de empresas inovadoras incluem uma cultura que apóia a criatividade e a participação dos colaboradores, mobilização de equipes, sistema de recompensa baseado em resultados, entendimento claro do mercado e consumidor, monitoramento constante de tecnologias, mobilização constante de recursos externos, gerenciamento da carteira de projetos equilibrada e baseada em critérios de priorização, planejamento amplo e orientado à solução de problemas.

Atualmente o Brasil possui mecanismos eficientes de fomento à Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. Eles são necessários pois o risco da inovação é alto e à longo prazo. Pode-se investir por anos à fio em um projeto que no final não se traduza em lucro para as empresas. O principal agente financiador do Brasil é a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos, empresa pública vinculada ao Ministério da Ciência e Tecnologia www.finep.gov.br) que possui um amplo programa de apoio, incluindo até mais recentemente subvenção econômica às empresas. Temos ainda o CNPQ que inclusive subsidia a inserção de mestres e doutores nas empresas. Enfim os mecanismos estão aí e é necessário que os interessados se informem e se preparem para submeter os seus projetos.

No nosso Estado de Goiás um recente, mas muito importante órgão de fomento à pesquisa, é a nossa FAPEG, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (www.fapeg.gov.br), que a despeito de todas as dificuldades e de ter sido uma das últimas Fundações de Apoio à Pesquisa criadas no Brasil, tem feito um trabalho exemplar e que as gerações que nos sucedem irão colher os frutos. É necessário que ela se fortaleça a cada dia e que seja prestigiada e mantida, independentemente de quem esteja conduzindo nosso Estado. A FAPEG é uma conquista da sociedade, não somente da científica,

mas de todos nós. Diz-se muito, ou pior ainda deduz-se de maneira velada, que somos um Estado voltado ao agronegócio, e por conseguinte a inovação e tecnologia poderiam ficar em segundo plano. Ledo engano, neste ramo existe um uso intensivo de novas tecnologias e inovações, o que tem permitido recordes sucessivos de produtividade e conservação e manutenção das áreas destinadas à produção.

Para complementar o arcabouço legal que vai permitir a Goiás um salto no aspecto da Inovação é fundamental a aprovação da Lei Estadual de Inovação. Ela vai permitir que as empresas possam ter mecanismos de apoio à inovação e que o intercâmbio Empresas e Universidades se intensifique. Vai permitir também a captação de recursos, entre outros da FINEP em programas que as Empresas são partícipes obrigatórios. Com a atual legislação não são permitidas tais ações.

É necessário que a inovação sejam traduzidas em novos produtos, serviços e mercados, competitividade e desenvolvimento tecnológico. Enfim é necessário que a inovação se traduza em renda, emprego e riqueza para a sociedade e sem esta lei isto fica mais difícil. Até o

momento 09 Estados da Federação (Amazonas, Mato Grosso, Santa Catarina, Minas Gerais, São Paulo, Ceará, Pernambuco, Bahia e Rio de Janeiro) já possuem a sua Lei Estadual de Inovação. Na região Centro Oeste o Estado do Mato Grosso já a possui. Goiás foi uma das últimas unidades da Federação a possuir a sua Fundação de Apoio à Pesquisa. É necessário que isto não se repita com a Lei de Inovação.

A Inovação nos permitiu conquistas que nossos antepassados nem sonhavam em alcançar, o que ela nos reservará daqui para frente? Espero estar por perto, participar e observar com a convicção de que a Inovação está colaborando para fazer um Mundo melhor.

Melchiades da Cunha Neto

Membro do Conselho Superior da FAPEG e vice-presidente do Conselho Temático de Tecnologia e Inovação da Federação das Indústrias do Estado de Goiás. Diretor técnico da Scitech Medical e vencedor do Prêmio FINEP de inovação para a região Centro-Oeste no ano de 2006.

Instruções para envio de artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação para possível publicação na Revista Processos Químicos, o mesmo deverá satisfazer as seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
- ▶ Conter no máximo 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc;
- ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
- ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
- ▶ Título com no máximo 20 palavras;
- ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;

- ▶ As figuras, tabelas, esquemas etc devem ser colocadas após as referências e devidamente identificadas. Se escaneadas, devem ser em alta resolução (800 dpi/bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviadas com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

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

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

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

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

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

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

SENAI Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial



Faculdade de Tecnologia Senai Ítalo Bologna
R. Armogaste J. Silveira, nº 612, Setor Centro-Oeste
CEP 74560-020 - Goiânia-GO
Fone: (62) 3226-4500 - Fax: (62) 3226-4504
e-mail: fatecib.senai@sistemafieg.org.br

Núcleo de Confeção de Trindade
Rua 7, esquina com Rua 8, Quadra 10, nº 939
Setor Guarujá Parque
CEP 75380-000 - Trindade-GO
Fone: (62) 3505-1293

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

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

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

Faculdade de Tecnologia Senai de Desenvolvimento Gerencial
Rua 227-A, nº 95, Setor Leste Universitário
CEP 74610-060 - Goiânia-GO
Fone: (62) 3269-1200 - Fax: (62) 3269-1233
e-mail: fatesg.senai@sistemafieg.org.br

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

Escola Senai Vila Canaã e Unidades Móveis
Rua Prof. Lázaro Costa, nº 348, Vila Canaã
CEP 74415-420 - Goiânia-GO
Fone/Fax: (62) 3558-3344
e-mail: canaa.senai@sistemafieg.org.br

Escola Senai Catalão
Av. Dr. Lamartine P. Avelar, nº 1.400
Setor Universitário - CEP 75704-020 - Catalão-GO
Fone/Fax: (64) 3411-1065
e-mail: catalao.senai@sistemafieg.org.br



Unidade Integrada Sesi Senai Rio Verde
Av. Guanabara, nº 217, Setor Pausanes
CEP 75902-740 - Rio Verde-GO
Fone/Fax: (64) 3602-2752 / (64) 3612-1110
e-mail: senaifb@sistemafieg.org.br

**Unidade Integrada Sesi Senai Aparecida de Goiânia
(Centro de Atividades Prof. Venerando de Freitas Borges)**
Rua dos Pirineus, Quadra 1, Lote 1
Residencial Village Garavelo
CEP 74912-260 - Aparecida de Goiânia-GO
Fone/Fax: (62) 3283-1300
e-mail: aparecida.sesi@sistemafieg.org.br

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

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

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



Desenvolvimento

Competitividade

Tecnologia Industrial

Educação Profissional



Qualidade

Transformação

Conhecimento

Crescimento

Flexibilidade

Modernização

Empregabilidade



Produtividade

Competências



Criatividade ...

Inovação



Em resumo, Faculdade de Tecnologia **SENAI Roberto Mange**

Pioneirismo e vanguarda em Educação Profissional
e Serviços Técnicos e Tecnológicos



Faculdade de Tecnologia Senai Roberto Mange

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

PRODUTO SENAI É ASSIM:

**COMPETITIVIDADE PARA A INDÚSTRIA,
GANHO PARA O TRABALHADOR!**

Educação Profissional, Tecnologia e Inovação



Além de promover a Educação Profissional, a Tecnologia e a Inovação, o SENAI oferece à indústria e ao trabalhador vários produtos de qualidade, contribuindo para especializar ainda mais a mão-de-obra industrial e elevar a competitividade das empresas.

Conheça os produtos que a SENAI coloca à sua disposição. Eles são os diferenciais qualificados que vão fazer sua indústria se destacar.

Mais informações: (62) 3219-1300

SENAI

www.senaigo.com.br