



ANAIS DO X CONPEEX

Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão

Conhecimento e Riquezas

14 a 16 de outubro de 2013

CRIATIVIDADE
PALAVRAS HISTÓRIA
EXPERIÊNCIAS
CONHECIMENTO
INOVAÇÃO
JUNTAR
CULTURA SOCIAL
DEDICAÇÃO
INTERDISCIPLINARIDADE
TRABALHO
CIÊNCIA
PRODUÇÃO
PROCURAR
CAMINHOS
CURIOSIDADE
DOMÍNIO
PROGRESSO
TRANSMISSÃO
EXPLORAR
DISCIPLINA
MUNDO
CONFIANÇA
SOCIEDADE
SABEDORIA
RESPEITO
REFERÊNCIA
NOVIDADE
RAZÃO

NOVO
COMUNICAÇÃO
RECOMPENSA
PENSAR
POSSIBILIDADES
AVANÇO
FUTURO
IDEIAS
PESQUISA
QUESTIONAMENTO
OBJETIVOS
ESTUDO
AGREGAR
PRÁTICA
SER
QUALIDADE
TRANSFORMAÇÃO
TECNOLOGIA
TROCA
CREDIBILIDADE
EXERCÍCIO
PENSAMENTO

PIBIC BALCÃO

ÍNDICE DE ALUNOS

Aluno	Trabalho
ANA KAROLINE SILVA MENDANHA VALDO	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MOLECULARES E NANOCOMPÓSITOS: DESENHO DE SENSORES E CATALIZADORES
GUILHERME AUGUSTO FERREIRA	DETERMINAÇÃO DE GRUPOS SH LIVRE EM NANOPARTÍCULAS DE OURO E MAGHEMITA FUNCIONALIZADAS COM DMSA
JULIANA MENDES RIBEIRO	INFLUÊNCIA DE PLAYBACKS NO REPERTÓRIO VOCAL DE MACHOS DE DENDROPSOPHUS RUBICUNDULUS (ANURA: HYLIDAE)
LAURA CRISTINA DA SILVA ALMEIDA	O GÊNERO MANIHOT MILL. (EUPHORBIACEAE S.S., CROTONOIDEAE, MANIHOTEAE) NO PARQUE NACIONAL DA CHAPADA DOS VEADEIROS, GOIÁS BRASIL
NATÁLIA SOARES RODRIGUES	ANÁLISE DE IMAGEM DE MINÉRIOS APATÍTICOS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
 PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
 PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
 PRÉDIO DA REITORIA - TÉRREO - CP 131 - CAMPUS II - GOIÂNIA - GO - CEP-74001-970 - FONES: 3521-1040/3521-1340- FAX: 3521-1163

- **IDENTIFICAÇÃO**

Renato Rabelo de Souza Filho, Danielle Cangussu de Castro Gomes, Instituto de Química, rabelo1994@gmail.com, danielle@quimica.ufg.br

- **TÍTULO DO PROJETO: DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS MOLECULARES MULTIFUNCIONAIS COM APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS E SENSORES**

NÚMERO DO CADASTRO DO PROJETO NO SAPP: 37662

- **TÍTULO DO PLANO DE TRABALHO: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES DE MATERIAIS MOLECULARES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS.**

- **PALAVRAS-CHAVE**

	PORTUGUÊS		INGLÊS
1.	Química de Coordenação	1.	Coordination Chemistry
2.	Magnetismo Molecular	2.	Molecular Magnetism
3.	Complexos bi metálicos	3.	Bimetalic Complexes

- **DESCREVA OBJETIVAMENTE O CAMPO DA TECNOLOGIA**

A química supramolecular constitui-se na química da ligação intermolecular e na química das estruturas e funções formadas pela ligação de duas ou mais espécies.¹ Tendo em vista a fusão de diferentes moléculas formando compostos volumosos, a química supramolecular está, com grande frequência, associada a macromoléculas. Dentro desse contexto, a química de coordenação tem despertado interesse nos pesquisadores que visam à obtenção de materiais magnéticos para aplicações na área tecnológica. Busca-se sintetizar novos compostos com propriedades magnéticas interessantes e diferentes das já observadas. No entanto, esses materiais apresentam uma ordem magnética a baixas temperaturas através da interação magnética entre os diferentes centros metálicos. Portanto o planejamento no design e síntese dos compostos tem como objetivo a obtenção de materiais com magnetização à temperatura ambiente.²

Os magnetos moleculares podem se apresentar como uma molécula isolada (0D ou clusters), como cadeias (1D), superfícies (2D), ou redes tridimensionais (3D), conforme a figura 1.

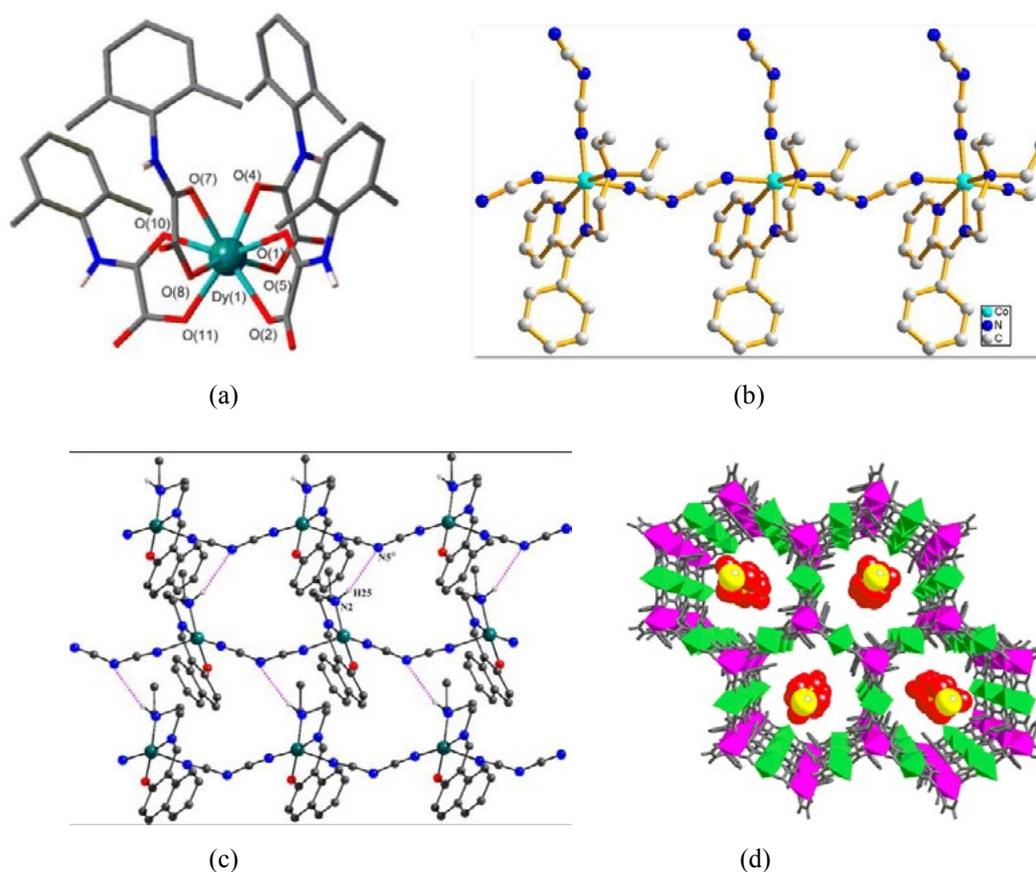


Figura 1: (a) Estrutura 0D da unidade aniônica mononuclear de disprósio(III). Cores: Dy, verde; C, cinza; O, vermelho; N, azul; H, branco. (b) Estrutura 1D polimérica. Cores: Co, azul claro; C, branco; N, azul escuro. (c) Estrutura 2D polimérica. (d) Estrutura 3D do complexo $\{Li_2(H_2O)_6[Mn_3M_2(mpba)_3(H_2O)_6]\}_n$, onde M é um metal de transição. Cores: Li, amarelo; H_2O , vermelho; Mn, verde; M, magenta; mpba, cinza.

Recentemente, uma atenção especial tem sido dada aos compostos de metais de transição com ligantes oxamato devido à grande variedade de compostos e propriedades que esse ligante pode formar quando utilizado como substituinte em compostos aromáticos ou alifáticos.³ Compostos estendidos contendo metais de transição são baseados na utilização de ligantes orgânicos que operam como pontes entre centros metálicos. Em sistemas que apresentam entidades orgânicas coordenadas a metais d ou f, os ligantes podem contribuir para o magnetismo sendo apenas um mediador da interação magnética ou contribuindo com o momento magnético localizado nos orbitais p.⁴ Essa interação pode ser ferromagnética, na qual todos os spins estão alinhados paralelamente ou antiferromagnética, na qual os spins se alinham antiparalelamente.

Dada a importância das propriedades magnéticas dos compostos mono e poli nucleares, cada vez mais se deseja obter materiais multifuncionais, ou seja, materiais nos quais se possam observar diferentes atributos como flexibilidade mecânica, propriedades ópticas, condutividade elétrica, aplicações biológicas, compatibilidade com polímeros, entre outros.

Compostos de Cu(II) e lantanídeos têm sido intensivamente estudados por suas aplicações luminescentes, magnéticas, catalíticas e biológicas. Desde a primeira observação dos efeitos de relaxação magnética lenta em complexos bis(fitalocianinato)térbio(III) e disprósio(III), outros exemplos de complexos mono nucleares de lantanídeos e metais de transição têm sido objeto de estudo^{5,6} por possíveis aplicações em dispositivos.⁷

Este trabalho tem como objetivo a síntese de ligantes do tipo oxamato partindo da amina 1,8- diaminonaftaleno e com este ligante realizar a síntese de novos complexos de metais do bloco 3d bem como utilização destes complexos de metais da primeira série de transição como precursores na síntese de complexos com lantanídeos a fim de estudar suas propriedades magnéticas e ópticas. Visa também a preparação de nano compósitos com o objetivo de se obter os primeiros materiais multifuncionais da família de oxamato para aplicações futuras em sensores e dispositivos multifuncionais.

Referências Bibliográficas

- 1 FARIAS, R. F. de. *Química de Coordenação – fundamentos e atualidades*. 2ª ed. Campinas: Editora Átomo. 2009. 420 p.
- 2 PARDO, E. et al. Ligand design for multidimensional magnetic materials: a metallosupramolecular perspective. *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)*, n. 21, p. 2780-2805, jun. 2008.
- 3 FRANCESE, G.; et al. Diethyl *N, N'*(Naphtalene-1,8-diyl)-dioxamate. *Acta Crystallographica*. v. 54, p. 1858-1859. jul. 1998.
- 4 REIS, M.; SANTOS, A. M. dos. *Magnetismo Molecular*. Rio de Janeiro: Editora Livraria da Física, 2011. 160 p.
- 5 PÉREZ, R. F. R., et al. Slow magnetic relaxation in a Hydrogen-Bonded 2D array of mononuclear Dysprosium(III) oxamates. *Inorganic Chemistry*. v. 52, p. 4777-4779, abr. 2013.

- 6 GULINO, A., et al. Fascinating role of the number of f electrons in dipolar and octupolar contributions to quadratic hyperpolarizability of trinuclear lanthanides-biscopper Schiff base complexes. *Inorganic Chemistry*. v. 52, n. 13, p. 7550-7556. Jun. 2013.
- 7 SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.M. *Coordination Chemistry Reviews* 1993, 123, 201.

• DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

Este trabalho tem como objetivo o estudo dos compósitos na forma de filmes finos, mas para isso é necessário sintetizar as moléculas inéditas que foram selecionadas para confecção dos filmes.

(1) Síntese do ligante H_2Et_2npbo

O ligante npbo foi obtido através de uma reação de condensação direta do cloreto de etiloxalila e o 1,8-diaminonaftaleno.⁸

A amina 1,8-diaminonaftaleno (1,583g, 10,0mmol) dissolvida em 34,0mL de tetrahydrofurano anidro foi adicionada gota-a-gota, com o auxílio de uma bureta, a um balão contendo 50,0mL de uma solução de tetrahydrofurano anidro e cloreto de etiloxalila (2,4mL, 20,0mmol) em banho de gelo. A mistura resultante foi deixada em refluxo a 67°C por 3h e filtrada para remover o precipitado marrom formado. A solução filtrada foi rotaevaporada até a formação de um precipitado vermelho que foi lavado várias vezes com éter etílico e filtrado a vácuo. Rendimento de 50,30%.

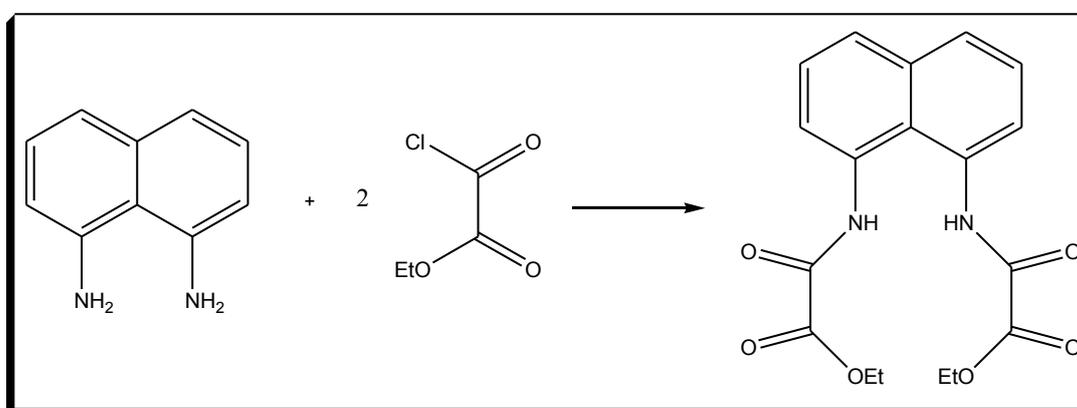


Figura 2: Esquema de síntese do ligante H_2Et_2npbo .

(2) Síntese do complexo $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$

8,0mL de uma solução metanólica de NBu_4OH de concentração $1,0\text{mol.L}^{-1}$ foi adicionada a uma suspensão aquosa (30,0mL) do ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$ (0,72g, 2,0mmol). A mistura foi aquecida por 25 min a 60°C . Uma solução aquosa (20,0mL) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,34g, 2,0mmol) foi adicionada gota-a-gota com agitação. A solução marrom escuro foi filtrada, teve seu volume reduzido e foi extraída três vezes com 50,0mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada e secada com NaSO_4 . A solução roxa foi novamente rotaevaporada e o produto foi tratado com acetona dando origem a um sólido roxo higroscópico que foi secado a vácuo. Rendimento de 40,00%.

(3) Síntese do complexo $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{npbo})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Uma solução aquosa (10,0ml) de NaOH (0,320g, 8,0mmol) foi adicionada a uma solução aquosa de $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$ (0,720g, 2,0mmol). A mistura foi aquecida foi agitada a 60°C por 15 minutos até completa dissolução. Uma solução aquosa (20,0ml) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,483g, 2,0mmol) foi adicionada gota-a-gota sob agitação. A solução verde escuro foi filtrada, rotaevaporada até que o sólido verde começou a aparecer. O precipitado foi filtrado, lavado com etanol e secado a vácuo. Rendimento de 83,40%.

(4) Testes para síntese do complexo bi metálico 3d-4f a partir de $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$

Duas metodologias foram aplicadas para a obtenção desse complexo.

4.1 O precursor $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$ (0,106g, 0,125mmol) foi dissolvido em 6,25ml de etanol a 70°C . À solução do precursor foi adicionada, gota-a-gota, uma solução de 2,0mL de etanol contendo $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,03g, 0,083mmol) a 50°C . Houve a formação de um precipitado verde. A mistura foi deixada em repouso a 60°C por 2 horas. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado repetidamente com etanol.

4.2 Uma solução de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,06g, 0,16mmol) em 2,0mL de DMSO, foi adicionada, gota-a-gota, a uma solução do precursor $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$ (0,212g, 0,25mmol) dissolvido em 7,0mL de DMSO. O precipitado formado e a mistura foram agitados por 3h. Centrifugou-se para separar o precipitado e o lavou três vezes com DMSO e três vezes com éter etílico. O precipitado foi secado a vácuo.

Referências Bibliográficas

- 8 CERVERA, B., Stabilization of copper(III) complexes by substituted oxamate ligands. *Dalton Transactions*, p. 781-790. 1998.

• DETALHE A INOVAÇÃO DA PRESENTE TECNOLOGIA

Filmes finos têm sido muito usados como objeto de estudos. A inovação deste trabalho consiste na fabricação de filmes finos automontados com compostos de coordenação. Para isto, é essencial a caracterização desses novos compostos antes da etapa de montagem dos filmes.

A caracterização do pré-ligante e dos complexos sintetizados foi feita a partir de dados obtidos com as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e para o pré-ligante também foi utilizada a técnica de ressonância magnética nuclear. As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr e registradas na região de 4000 à 450 cm^{-1} . Utilizou-se um aparelho PerkinElmer Precesily Spectrun 400 FT-IR/FT-FIR Spertrometer situado na central analítica do IQ-UFG.

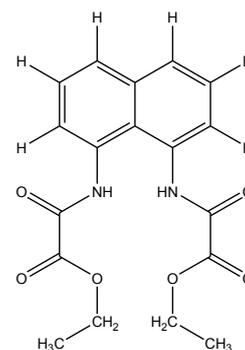
1.0 Caracterização do pré-ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$

1.1 Ressonância Magnética Nuclear

A análise de RMN ^1H foi realizada em acetona deuterado, em um aparelho Bruker Avance 500 MHz do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQ-UFG. Os sinais presentes no espectro estão registrados na tabela 1. Além deles, também é encontrado um quintupeto em 2,05ppm relativo a acetona deuterada. O espectro de RMN do pré-ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$ encontra-se nos anexos.

Tabela 1: Sinais encontrados no RMN do ligante $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$.

δ (ppm)	J (Hz)
1,378 (6 H, t, 2 CH_3)	7,118
4,375 (4 H, q, 2 CH_2O)	7,210
7,566 (2 H, t, <i>m</i> -H do C_{10}H_6)	7,757
7,908 (4 H, m, 2 <i>o</i> -H e 2 <i>p</i> -H do C_{10}H_6)	-
10,485 (2H, s, 2 N-H)	-



Como a molécula é simétrica, há uma sobreposição dos sinais no espectro de RMN. O tripleto centrado em 1,378 ppm cuja constante de acoplamento (J) é igual a 7,118 Hz é gerado pelos prótons metila e o quadrupletto em 4,375 ppm de $J = 7,210$ Hz é gerado pelos prótons metileno. No espectro, observa-se também um tripleto em 7,566 ppm que é referente ao p-H do $C_{10}H_6$ e tem $J = 7,757$ Hz. Devido à resolução do aparelho utilizado para a espectroscopia de RMN, os sinais dos hidrogênios meta e orto do anel aromático, que eram duplos dubletos, cada um, se juntaram formando um multipletto centrado em 7,908 ppm cuja constante de acoplamento não foi mensurável. Em 10,485 ppm estava centrado um singletto referente ao hidrogênio H–N.

1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os fatores determinantes para afirmar que o ligante do tipo oxamato foi obtido na síntese é o aparecimento da banda de estiramento característico da ligação C=O e também o deslocamento da frequência vibracional da ligação N–H para menor comprimento de onda em relação ao apresentado pela amina 1,8-diaminonaftaleno. O espectro obtido é apresentado na figura 3 abaixo.

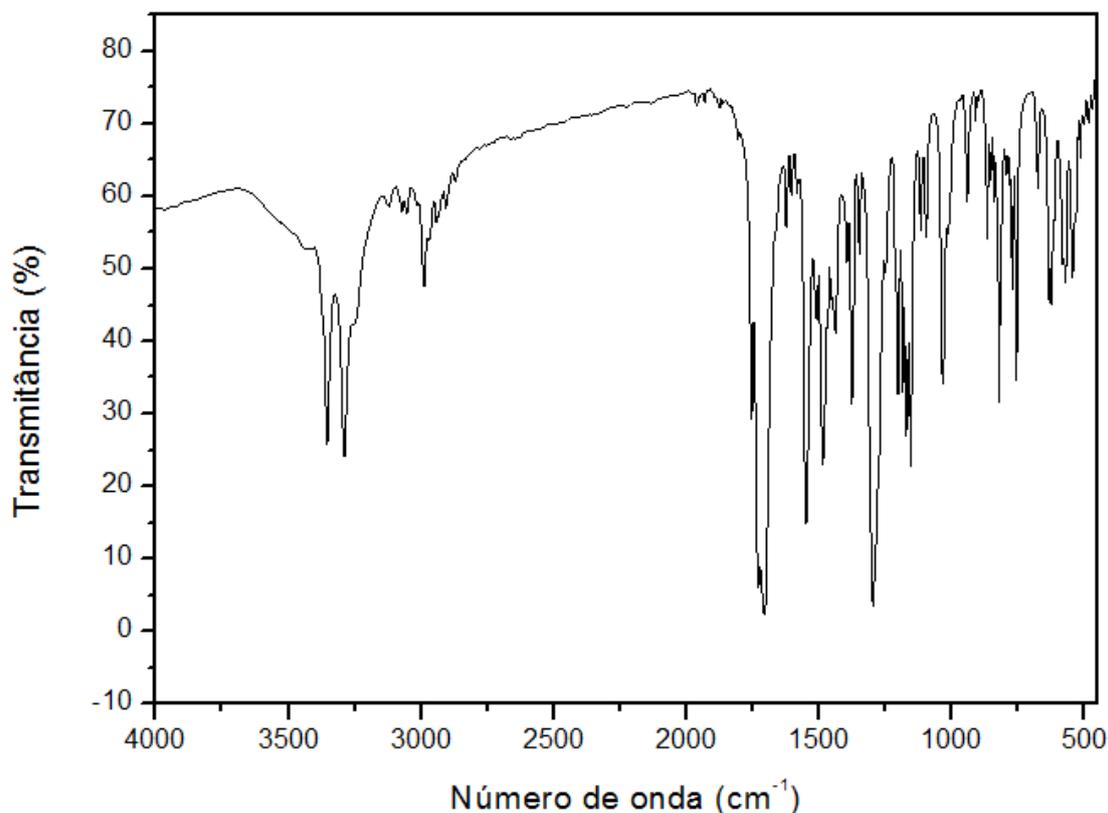


Figura 3: Espectro de infravermelho do pré-ligante H_2Et_2npbo .

As bandas de estiramento características da ligação C=O éster e amida são observadas nesse espectro de infravermelho (ν 1728 cm^{-1} e ν 1706 cm^{-1} , respectivamente). Além disso, também

se nota as bandas de estiramento N–H (ν 3350 cm^{-1}), bandas de estiramento C_{sp^3} –H (ν 2988 cm^{-1}) referentes aos grupos etil, bandas de estiramento C_{sp^2} –H (ν 3015 cm^{-1}) referentes às ligações C–H do anel aromático, bandas características das ligações C=C de anéis aromáticos (ν 1548 cm^{-1}), bandas de estiramento das ligações C–N (ν 1295 cm^{-1}) e a banda da ligação C–O (ν 1201 cm^{-1}). Portanto o espectro observado condiz com o esperado.

Tabela 2: Principais bandas do espectro de infravermelho do $\text{H}_2\text{Et}_2\text{npbo}$ e suas atribuições.

Bandas (cm^{-1})	Atribuições
3350	ν N–H
3015	ν C_{sp^2} – H
2988	ν C_{sp^3} – H
1728	ν C=O (éster)
1706	ν C=O (amida)
1548	ν C=C (aromático)
1295	ν C–N
1201	ν C–O

2.0 Caracterização do complexo $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$

2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O que determina se houve a coordenação do ligante ao metal no espectro de infravermelho é o desaparecimento da banda de estiramento da ligação N–H e o deslocamento da frequência de vibração da ligação C=O para menor comprimento de onda quando comparada com o ligante livre. O espectro de infravermelho desse composto é mostrado na figura 4.

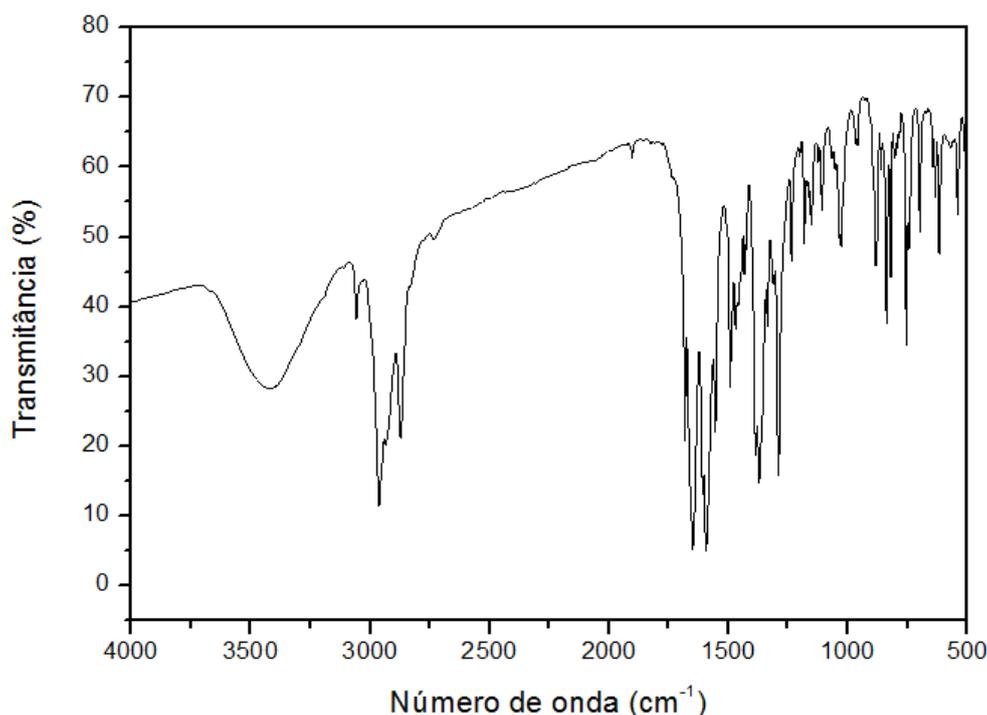


Figura 4: Espectro de infravermelho do complexo $[NBu_4]_2[Cu(npbo)]$.

Observa-se as vibrações características das ligações O–H (ν 3425 cm^{-1}), pois o sólido roxo é higroscópico como já foi mencionado na descrição de sua síntese. A banda de estiramento C=O característica de éster e a banda de estiramento C=O característica de amida, como esperado, deslocaram para menor comprimento de onda (ν 1650 cm^{-1} e ν 1594 cm^{-1} , respectivamente) se comparadas com as mesmas bandas no espectro do ligante livre (ν 1728 cm^{-1} e ν 1706 cm^{-1}) e a banda de estiramento da ligação N–H desapareceu.

Além dessas bandas que confirmam a formação do complexo, aparecem no espectro outras bandas de estiramento que são características das ligações presentes na molécula: banda característica da ligação C_{sp^2} –H (ν 3058 cm^{-1}) proveniente das ligações C–H dos anéis aromáticos, bandas C_{sp^3} –H (ν 2872 cm^{-1}) referentes ao contra-íon $[NBu_4]^{2+}$, banda C=C de anéis aromáticos (ν 1492 cm^{-1}), banda C–N (ν 1372 cm^{-1}) e a banda da ligação C–O (ν 1290 cm^{-1}).

Tabela 3: Principais bandas do espectro de infravermelho do $[NBu_4]_2[Cu(npbo)]$ e suas atribuições.

Bandas (cm^{-1})	Atribuições
3425	ν O–H
3058	ν C_{sp^2} – H
2872	ν C_{sp^3} – H
1650	ν C=O (éster)
1594	ν C=O (amida)
1492	ν C=C (aromático)
1372	ν C–N
1290	ν C–O

3.0 Caracterização do complexo $Na_2[Cu(npbo)].2H_2O$

3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os fatores que, pela técnica de absorção no infravermelho, determinam a obtenção do complexo são os mesmos para o complexo $[NBu_4]_2[Cu(npbo)]$. O espectro de infravermelho do complexo $Na_2[Cu(npbo)].2H_2O$ está representado na figura 5.

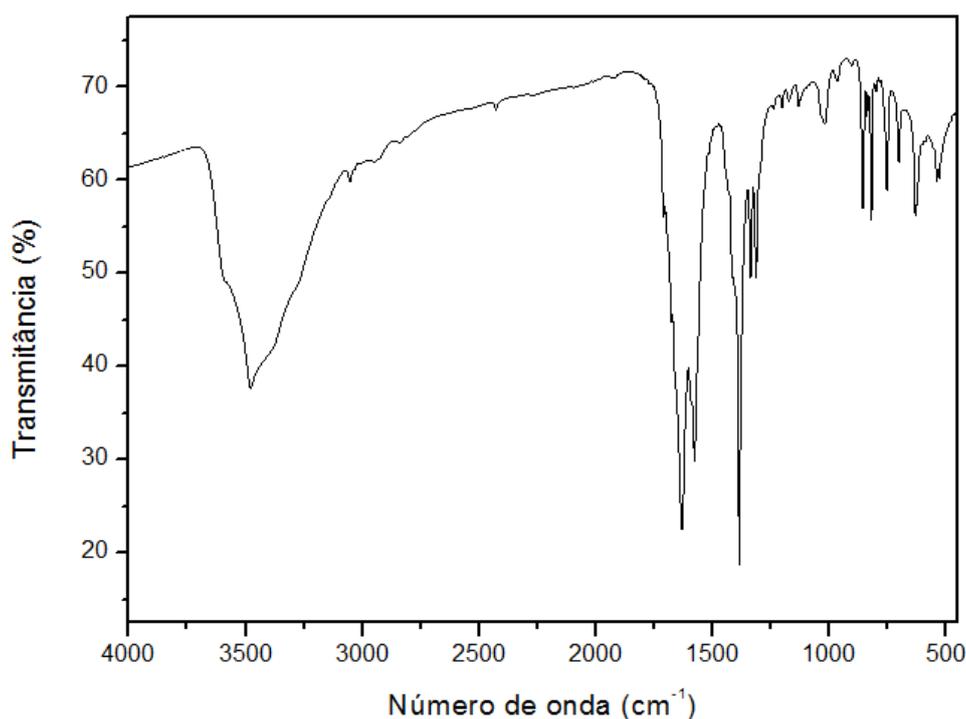


Figura 5: Espectro de infravermelho do complexo $Na_2[Cu(npbo)].2H_2O$.

É possível observar o deslocamento das bandas de estiramento da ligação C=O éster e amida para menor número de onda (ν 1630 cm^{-1} e ν 1576 cm^{-1} , respectivamente) em relação ao ligante livre (ν 1728 cm^{-1} e ν 1706 cm^{-1}). Percebe-se também uma banda de estiramento característica de nitrato (ν 1384 cm^{-1}) que é devida a utilização de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na síntese desse complexo e a banda característica da ligação O–H (ν 3478 cm^{-1}) pois o complexo possui moléculas de água na sua estrutura, além da banda de estiramento da ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--H}$ (ν 3052 cm^{-1}) referente às ligações C–H dos anéis aromáticos e da banda referente à ligação C–N (ν 1336 cm^{-1}).

Tabela 4: Principais bandas do espectro de infravermelho do $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{npbo})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e suas atribuições.

Bandas (cm^{-1})	Atribuições
3478	ν O–H
3052	ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--H}$
1630	ν C=O (éster)
1576	ν C=O (amida)
1384	ν (NO_3) ⁻
1336	ν C–N

4.0 Caracterização do complexo bi metálico

A caracterização do complexo obtido a partir da reação entre o precursor $[\text{Cu}(\text{npbo})]^{2-}$ e os íons La^{3+} foi feita, até o momento, por espectroscopia de absorção no infravermelho.

4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro mostrado na figura 6 é referente ao complexo bi metálico obtido através da metodologia 4.1, descrita neste trabalho.

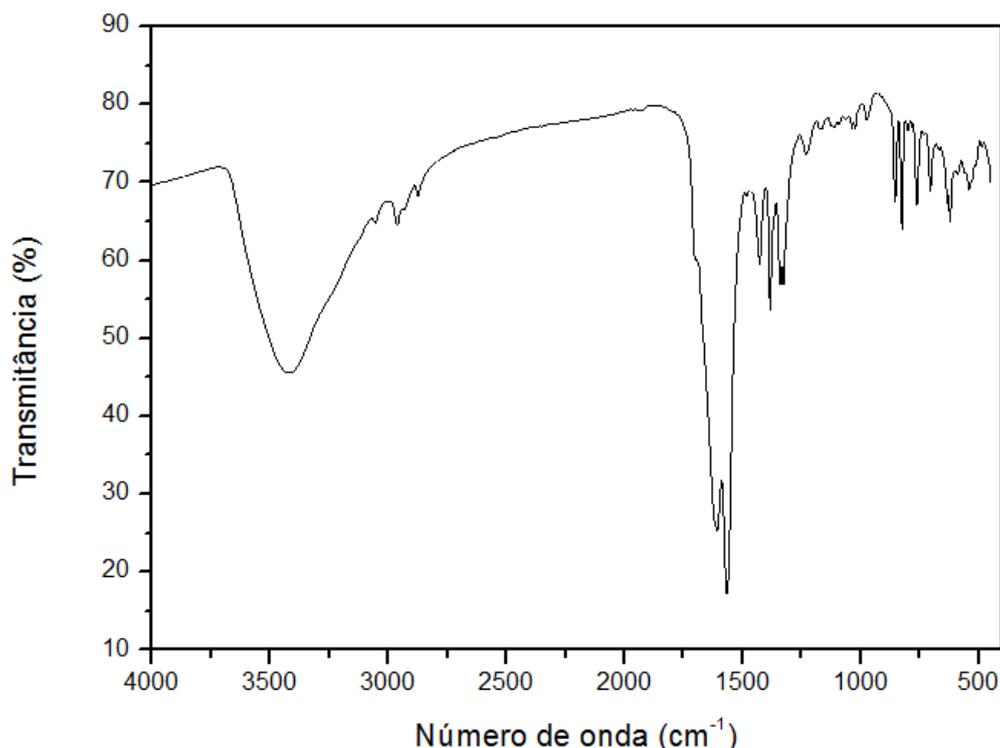


Figura 6: Espectro de infravermelho do complexo bi metálico que foi obtido seguindo a metodologia 4.1.

Analisando o espectro de infravermelho, percebe-se o deslocamento da banda de estiramento característica da ligação C=O éster e amida para menor número de onda (ν 1608 cm^{-1} e ν 1567 cm^{-1}) quando comparado com as mesmas bandas no espectro do precursor $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$ (ν 1650 cm^{-1} e 1594 cm^{-1}). Com esses dados é possível afirmar que houve a coordenação dos íons La^{3+} e, portanto, com a metodologia aplicada foi possível obter um complexo bi metálico do tipo 3d-4f. O espectro mostra também uma banda de estiramento característica da ligação O–H (ν 3422 cm^{-1}), sugerindo que este complexo contém moléculas de água na sua estrutura.

Tabela 4: Principais bandas do espectro de infravermelho do complexo bi metálico de Cu-La e suas atribuições.

Bandas (cm^{-1})	Atribuições
3422	ν O–H
1608	ν C=O (éster)
1567	ν C=O (amida)

Fez-se uso de duas metodologias na tentativa de se obter este complexo e foram observadas diferenças nas soluções e nos precipitados obtidos. A tabela 2 mostra a diferença nos

aspectos da solução e do precipitado formados nas diferentes metodologias.

Tabela 5: Aspectos da solução e precipitado nas diferentes metodologias.

Metodologia	Cor da Solução	Cor do Precipitado
4.1	incolor	verde escuro
4.2	roxa	verde claro

O espectro de infravermelho do complexo bi metálico obtido pela metodologia 4.2 mostra as bandas de estiramento características das ligações C=O (éster) e C=O (amida) em frequência vibracional idêntica ao complexo bi metálico obtido usando a metodologia 4.1 (ν 1608 cm^{-1} e ν 1567 cm^{-1}). Esse fato é um indicativo de que, apesar de os complexos terem sido obtidos por rotas de síntese diferentes, as estruturas podem ser a mesma.

Os complexos de Cu(II) obtidos mostraram uma grande vantagem para que o trabalho possa ter continuidade. Ambos os complexos $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$ e $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{npbo})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se solubilizam facilmente em diversos solventes. Isso possibilita o teste de diversas rotas diferentes de síntese para a obtenção de complexos bi metálicos 3d - 4f. A tabela 6 mostra os dados de solubilidade para estes dois precursores.

Tabela 6: Dados de solubilidade dos precursores $[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$ e $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{npbo})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	$[\text{NBu}_4]_2[\text{Cu}(\text{npbo})]$	$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{npbo})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Água	Solúvel	Solúvel
Metanol	Solúvel	Insolúvel
Etanol	Solúvel	Insolúvel
Acetona	Insolúvel	Insolúvel
Acetonitrila	Solúvel	Insolúvel
Clorofórmio	Solúvel	Insolúvel
Cloreto de metileno	Solúvel	Insolúvel
DMSO	Solúvel	Solúvel

- PROBLEMAS QUE A TECNOLOGIA RESOLVE E/OU VANTAGENS QUE APRESENTA**

Nesse trabalho foram descritas as sínteses e caracterização de precursores de sistemas moleculares bem como de complexos inéditos poli nucleares utilizando metais dos blocos 3d-4f.

Observou-se que foi possível obter os diferentes produtos através da mesma metodologia de síntese descrita na literatura o que confirma a eficiência desses métodos para obtenção dos compostos H_2Et_2npbo , $[NBu_4]_2[Cu(npbo)]$ e $Na_2[Cu(npbo)]$. Os dados também mostram a eficiência das novas metodologias de síntese do complexo bi metálico através do precursor de Cu(II).

As caracterizações preliminares realizadas para o ligante, precursores e complexos bi metálicos levou a confirmação das fórmulas propostas. Outras técnicas de caracterizações já estão sendo utilizadas para confirmação dos resultados. Testes de cristalização já estão sendo realizados para posterior elucidação das estruturas através da técnica de difração de raios-X de monocristal.

Como continuidade desse trabalho será feito o estudo da propriedade magnética e ótica. Além disso, os complexos serão utilizados na fabricação de filmes automontados e os mesmos terão suas propriedades ópticas e magnéticas estudadas e comparadas com a amostra poli cristalina.

• **QUAL O ESTÁGIO DE DESENVOLVIMENTO DESTA TECNOLOGIA COM RELAÇÃO A COMERCIALIZAÇÃO?**

- () Teórico
- (x) Pesquisa preliminar
- () Estágio avançado da pesquisa
- () Finalizada completa em laboratório
- () Protótipo de trabalho

• **TIPO DA INOVAÇÃO**

- (x) Processo
- (x) Produto
- () Método
- () Outro (ESPECIFIQUE)

• **CITE SEGMENTOS EMPRESARIAIS QUE POSSAM TER INTERESSE POR ESTA NOVA TECNOLOGIA**

O interesse nesta tecnologia é proveniente, principalmente, do setor energético já que os filmes finos de compostos de coordenação se mostram grandes promissores para aplicação como constituinte de células fotovoltaicas. Este segmento pode despertar interesse por essa tecnologia pois deseja-se aumentar a eficiência das células fotovoltaicas e esta eficiência está também relacionada ao material utilizado na célula.

Determinação de grupos SH livre em nanopartículas de ouro e maghemita funcionalizadas com DMSA

Guilherme A. Ferreira, Emília C. D. Lima, Olga S. R. Barros, Fernando C. Damasceno
Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO 74001-970, Brasil
guilhermeferreira@gmail.com

Resumo

Nanopartículas tioladas (aquelas funcionalizadas com moléculas que possuem o grupo tiol, SH) têm sido bastante usadas para diversas aplicações biomédicas. Contudo, ainda hoje não são encontrados na literatura métodos para determinação desses grupos tiol na superfície das referidas nanopartículas. Neste trabalho, são apresentados a adaptação de três métodos colorimétricos para quantificação de grupos SH livres na superfície de nanopartículas de maghemita e ouro funcionalizadas com DMSA. O método clássico de Ellman não se mostrou eficiente para as análises requeridas devido a ligação do íon cromóforo às partículas. Os outros métodos adaptados mostraram, com boa linearidade, que aumentando a razão molar DMSA / metal na funcionalização dessas nanopartículas, aumentou também o teor de grupos SH livres em suas superfícies.

Palavras chave: nanopartículas tioladas, DMSA, óxido de ferro, ouro.

1. Introdução

Nanopartículas magnéticas e metálicas, dispersas em meio aquoso têm sido alvo de grande interesse em aplicações biomédicas, tanto *in vitro* quanto *in vivo* (TARTAJ, P. et al., 2003), por serem não-tóxicas, biocompatíveis (GUPTA; WELLS, 2004) e ainda passíveis de funcionalização com agentes biologicamente ativos (SOUSA et al., 2001). Dentre as principais aplicações das nanopartículas suspensas em meio aquoso, destacam-se seu uso na vetorização de medicamentos (JAIN et al., 2005), na manipulação magnética de células (WILHELM et al., 2002), no tratamento de câncer por hipertermia (ITO et al., 2005) e como agente de contraste em imagens por ressonância magnética (PORTET et al., 2001).

Para estes propósitos, as nanopartículas passam por modificações adequadas em sua superfície. Na literatura, encontram-se pesquisas relacionadas à funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (como a magnetita e a maghemita) com diferentes ligantes como polietilenoglicol (KIM et al., 2003), ácido meso-2,3-dimercaptossuccínico – DMSA - (FAUCONNIER et al., 1997) e ainda bicamadas de laurato (PRADHAN et al., 2007) ou bicamadas de oleato/Pluronic (JAIN et al., 2005). A funcionalização visa melhorar a biocompatibilidade, resistir à adsorção de proteínas e aumentar o tempo de circulação das nanopartículas no organismo (ZHANG; KOHLER; ZHANG, 2002).

Pesquisas feitas pelo nosso grupo, utilizando dispersões coloidais de nanopartículas de maghemita funcionalizadas com DMSA, tem demonstrando que essas nanopartículas apresentam uma biodistribuição preferencial para o pulmão, de 5 minutos até 24 horas após a administração intravenosa durante testes *in vivo* realizados em camundongos, promovendo migração transendotelial de leucócitos dos vasos sanguíneos para o parênquima pulmonar (AZEVEDO et al., 2011; VALOIS et al., 2009). A afinidade de nanopartículas tioladas para o pulmão pode estar relacionada a formação de ligações covalentes entre os grupos SH livres na superfície das mesmas e os subdomínios de cisteína presentes nas glicoproteínas que compõem o tecido pulmonar dos animais (VALOIS et al., 2009).

Devido ao crescente interesse em nanopartículas magnéticas recobertas com DMSA, vários estudos foram desenvolvidos com o objetivo de caracterizar e entender a interação entre a superfície das nanopartículas e a molécula do ligante (FAUCONNIER et al., 1997; SOLER, et al., 2011;). A partir do exposto nesses trabalhos, sabe-se que é difícil prever a quantidade de grupos SH livres na superfície das partículas de posse, somente, da estequiometria do ligante utilizada na preparação das mesmas. Conhecendo o crescente interesse em nanopartículas tioladas para aplicações biomédicas, como exposto aqui, e que não é encontrado na literatura um método confiável para determinação de grupos tiol na superfície das referidas nanopartículas, no presente estudo, três métodos colorimétricos para determinação de tiol em solução foram adaptados para os sistemas nanoestruturados, objetivando determinar o teor de grupos SH livre em nanopartículas de maghemita e ouro funcionalizadas com DMSA.

2. Experimental

2.1. Reagentes, materiais e equipamentos

Todos os reagentes foram de grau P.A. e usados sem purificação prévia, adquiridos da Merck (Alemanha), Synth (Brasil) e Aldrich (EUA). Todas as soluções para os estudos espectrais foram preparadas usando água deionizada. As medidas de espectrometria de UV-Vís foram feitas num espectrômetro Perkin-Elmer Lambda 45 usando uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Os teores de metal (ferro e ouro) nas dispersões das nanopartículas foram determinados por espectrometria de absorção atômica usando um espectrômetro Perkin-Elmer 5000. As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras foram obtidas num microscópio eletrônico de transmissão JEOL 1011. Os espectros de infravermelho foram feitos num espectrômetro Spectrum 400.

2.2. Síntese e funcionalização das nanopartículas de maghemita com DMSA

Primeiramente, nanopartículas de magnetita foram obtidas pelo método da coprecipitação de íons Fe(II) e Fe(III) em meio alcalino na razão molar de 1:2. O precipitado negro obtido, depois de separado do sobrenadante com o auxílio de um imã e lavado com água deionizada, foi oxidado a maghemita por refluxo com solução ácida de nitrato férrico 3 mol.L^{-1} (SOLER, et al., 2011). As nanopartículas obtidas foram funcionalizadas com o ligante variando a razão molar DMSA/Fe em 0,1; 0,36 e 0,90, dando origem as amostras Fe-10%, Fe-36% e Fe-90%, respectivamente, em suspensões aquosas estáveis. Uma amostra de maghemita sem funcionalização foi caracterizada por MET.

2.3. Síntese e funcionalização das nanopartículas de ouro com DMSA

As nanopartículas de ouro foram obtidas pelo método de redução adaptado (GAO et al., 2012). Uma solução aquosa de HAuCl_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi aquecida até a ebulição. Após isso, uma solução básica de DMSA foi adicionada a solução acima e o sistema foi aquecido por mais 15 minutos. A razão molar de DMSA para ouro foi de 0,1 e 0,3, originando as amostras nomeadas de Au-10% e Au-30%. As amostras foram caracterizadas por MET.

2.4. Métodos colorimétricos

O primeiro método colorimétrico usado para determinado a quantidade de grupos tiol livre na superfície das nanopartículas preparadas foi o proposto por Ellman (Ellman, 1957), que usa o reagente *ácido ditiobis-2-nitrobenzóico* (também chamado de

DTNB). Num experimento típico, a curva de calibração foi primeiramente obtida no comprimento de onda de 315 nm usando o aminoácido cisteína como padrão, variando sua concentração entre 0 - $1,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Após, a quantificação de grupos SH livre na superfície das nanopartículas foi feita misturando-se quantidades estequiométricas (volume/volume) das suspensões aquosas das nanopartículas e solução de DTNB numa cubeta, onde os sistemas foram equilibrados e a absorbância no mesmo comprimento de onda descrito acima foi registrada num espectrômetro UV-Vis.

O segundo método usado foi o descrito por Zeng e colaboradores (Zeng, et al. 2008), que usa o composto *N,N*-dimetil-anilina-*p*-benzoquina para detecção de grupos SH em soluções contendo aminoácidos tiolados. Seguindo o procedimento, a curva de calibração foi feita usando glutationa como padrão variando sua concentração entre 0 - $1,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e comprimento de onda de 582 nm. As análises dos grupos tiol nas nanopartículas foram feitas similarmente ao método de Ellman. O último método colorimétrico testado foi o descrito por Murray e colaboradores (Murray, et al. 1967) que usa *2'2*-Dipiridil-dissulfeto (chamado comercialmente de Aldrithiol) para quantificação de tiol em soluções de proteínas e outras biomoléculas. A curva foi obtida usando mais uma vez cisteína como padrão na faixa de concentração citada acima no comprimento de onda de 330 nm. As nanopartículas foram analisadas seguindo o procedimento já descrito aqui.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das amostras

A Figura 1a mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de maghemita sem funcionalização. As barras verticais na Figura 1b representam o histograma de distribuição do tamanho das partículas obtidas através das imagens de MET, onde os valores do diâmetro médio (D_{TEM}) e o desvio padrão (s) encontrados através dos dados obtidos do histograma foram de $8,5 \pm 0,1$ nm e $0,22 \pm 0,02$, respectivamente.

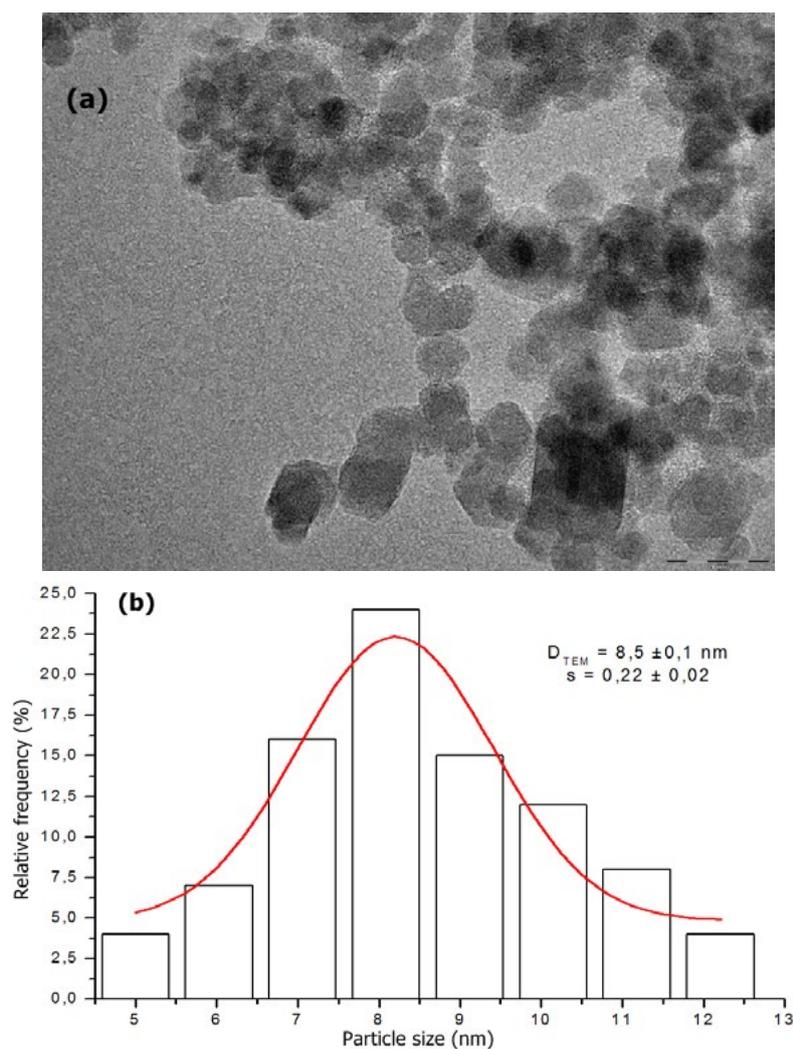


Figura 1 - (a) Micrografia obtida por MET e (b) histograma de distribuição do diâmetro das partículas referentes a amostra de maghemita sem funcionalização.

Similarmente, as Figuras 2a e 2b mostram a micrografia obtida por MET e o histograma de distribuição do diâmetro das nanopartículas de ouro (amostra Au-10%), respectivamente. O diâmetro médio para as partículas foi de $9,2 \pm 0,5$ nm e o desvio padrão foi de $0,25 \pm 0,05$.

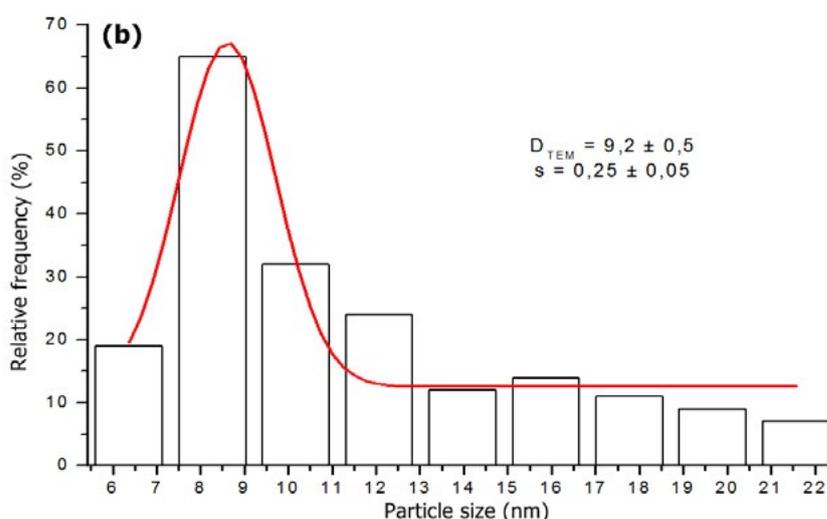
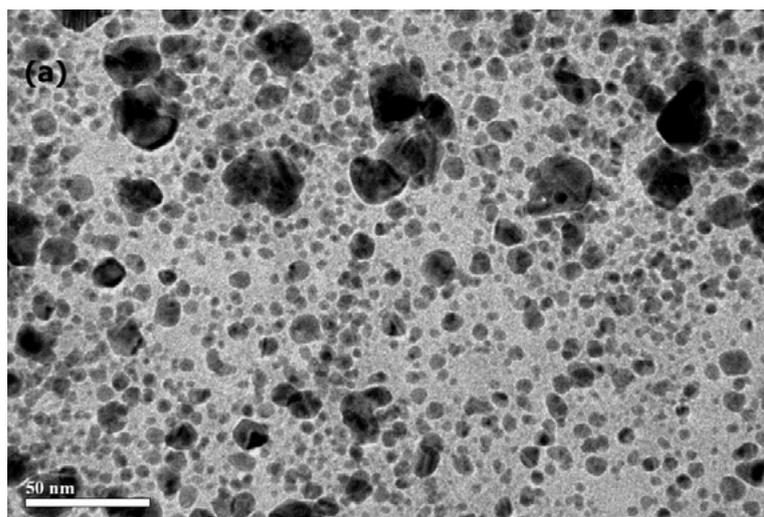


Figura 2 - (a) Micrografia e (b) histograma de distribuição do diâmetro das partículas referentes a amostra Au-DMSA 10%.

3.2. Métodos colorimétricos

A Tabela 1 apresenta as equações da reta obtidos pelo método da regressão linear para as curvas de calibração de cada método. Como pode ser observado, em todos eles a intensidade de absorbância nos comprimentos de onda selecionados variaram linearmente com a concentração do padrão.

Tabela 1 – Curva de calibração, número de ensaios, n, e coeficientes de correlação, R, para os métodos usados.

Método	Curva de Calibração	n	R
Ellman	$y = 0,0149 + 88,503x$	20	0,99794
Zeng	$y = 0,021 - 0,00304x$	20	0,99588
Murray	$y = 0,02147 - 0,00297x$	20	0,99905

Os espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos nas análises das nanopartículas são mostrados na Figura 3 (algumas amostras selecionadas), onde as curvas representam a subtração entre a absorção das dispersões das nanopartículas e a absorção das mesmas dispersões das nanopartículas na presença dos reagentes colorimétricos.

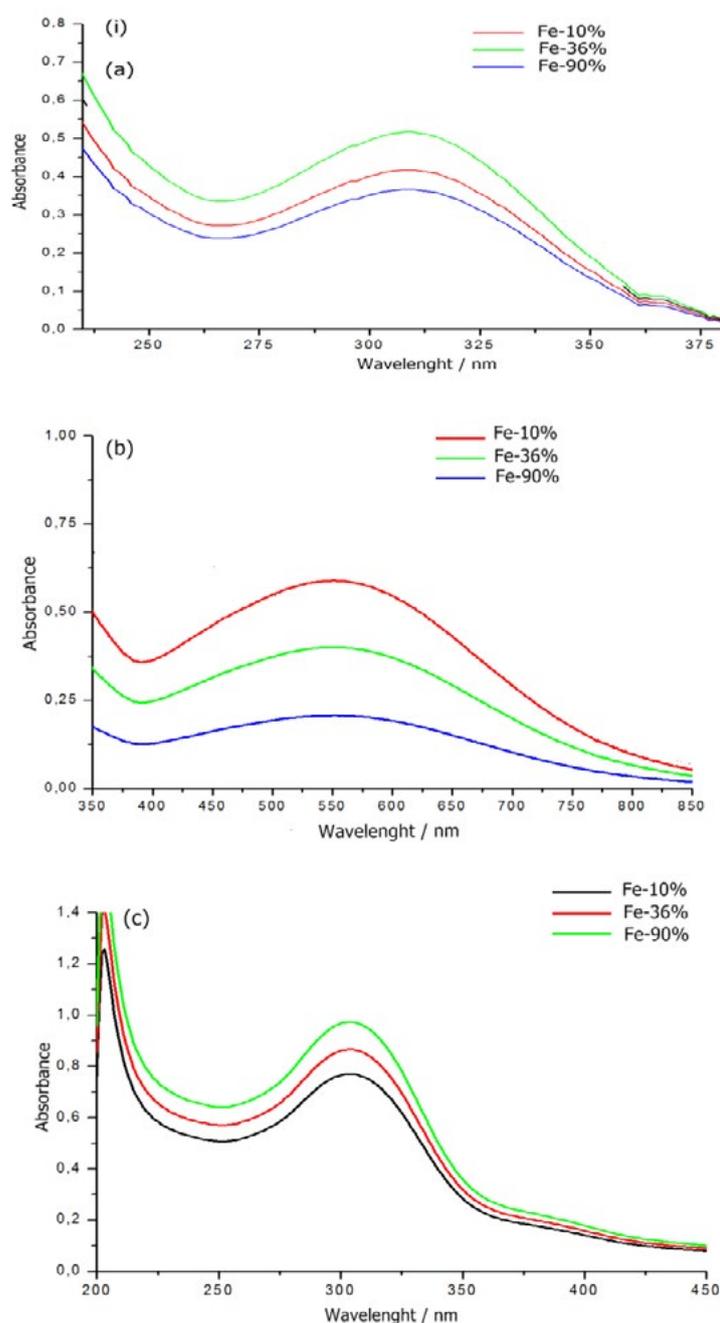


Figura 3 – Espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras de maghemita usando os métodos de a) Ellman b) Zeng e c) Murray.

A quantidade de grupos tiol livre na superfície das nanopartículas funcionalizadas foi determinada usando os dados de absorbância obtidos nesses espectros e as curvas de calibração, já apresentadas na Tabela 1. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 2, onde os resultados são expressos em mmol de SH por mg do metal precursor das partículas (nesse caso, ferro e ouro)

Tabela 2 – Resultados obtidos expressos em mmol of SH por mg do metal precursor das nanopartículas (ferro e ouro).

Amostra	Método de Ellman	Método de Zeng	Método de Murray
Fe-10%	0,234	0,252	0,251
Fe-36%	0,266	0,316	0,318
Fe-90%	0,222	0,424	0,421
Au-10%	0,298	0,262	0,261
Au-36%	0,330	0,352	0,352

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que os valores encontrados nos métodos de Zeng e Murray são similares e apresentaram valores de desvio padrão baixos para as análises realizadas, em oposto ao método de Ellman, que apresentou resultados diferentes dos outros dois métodos utilizados, além do que apresentou desvio padrão alto.

A reação característica do reagente de Ellman (DTNB) com compostos tiolados é mostrado na Figura 4, onde o íon cromóforo formado absorve na região do visível, dando a cor característica do método, e o outro composto formado tem uma banda de absorção forte na região ultravioleta (ELLMAN, 1959). A hipótese de que o íon cromóforo formado na reação poderia estar se ligando na superfície da nanopartícula foi considerada para justificar os resultados não lineares encontrados para o método.

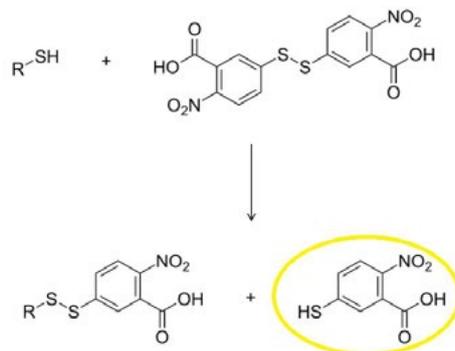


Figura 4 - Reação química entre o reagente de Ellman (DTNB) e um composto tiolado, formando o íon cromóforo, grifado em amarelo.

Tentando validar a hipótese, um experimento simples foi realizado. Primeiro, uma reação estequiométrica entre DNTB e a Cisteína foi feita e o produto em dispersão aquosa resultante foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis. Depois, no mesmo sistema, uma pequena quantidade de cada suspensão das nanopartículas não funcionalizadas, separadamente, foi adicionada, misturada e centrifugada a 5000 rpm. O sobrenadante isolado foi analisado por espectroscopia de UV-Vis e o sólido sedimentado, após lavagem exaustiva com água deionizada, foi caracterizado por espectroscopia de FTIR. Ambos os espectros de UV-Vis e IV são apresentados na Figura 5.

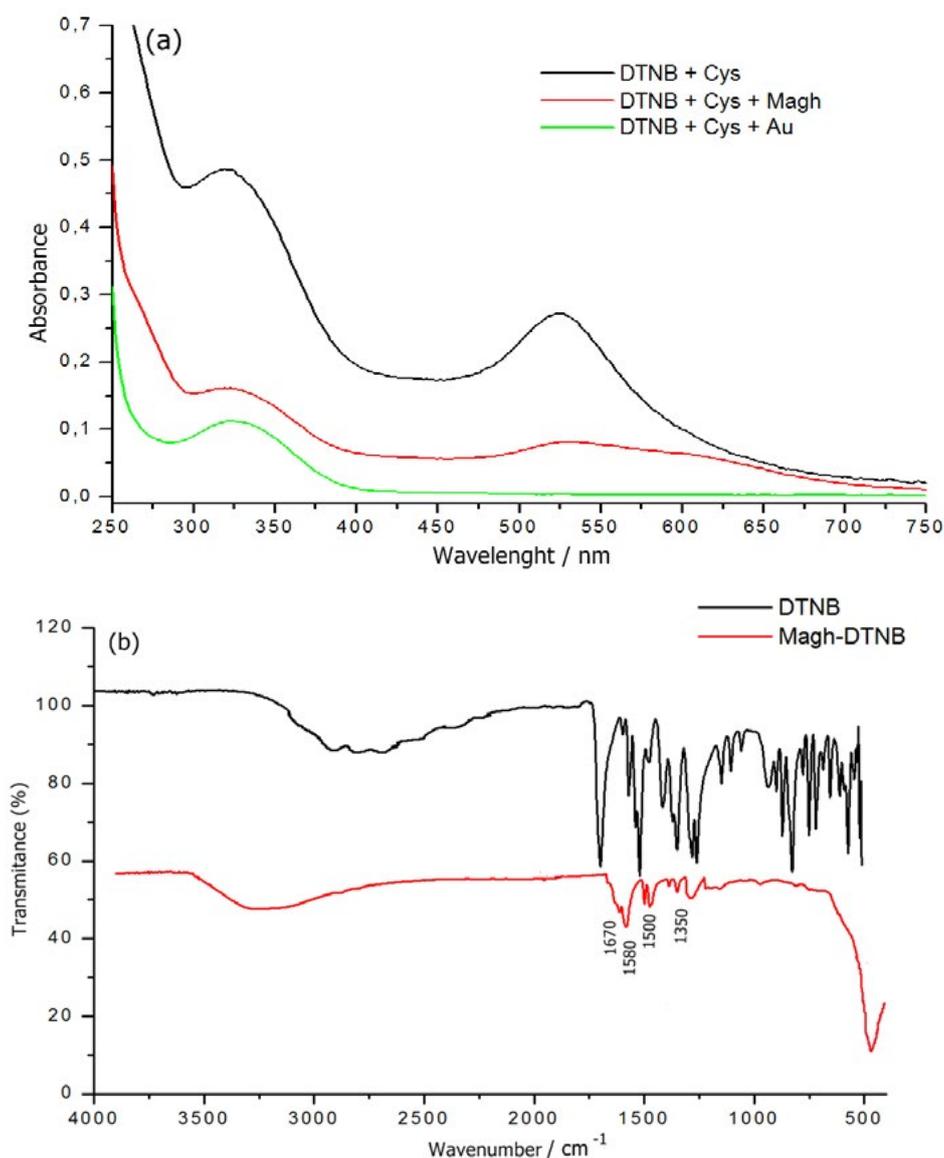


Fig. 5. (a) Espectro de absorção e (b) espectro FTIR obtidos no experiment realizado com a amostra de maghemita.

Os espectros de absorção (Figura 5a) mostram que há uma redução drástica na banda de absorção característica do cromóforo, mostrando que o íon é efetivamente ligado à superfície das nanopartículas, tendo a sua absorção alterada, o que justifica os resultados não lineares encontrados para o método de Ellman, em comparação com as outras técnicas utilizadas. Os espectros de FTIR da amostra maghemita utilizada na experiência descrita (Figura 5b) confirma tal ligação, como pode ser notado pela presença de bandas características de alguns grupos funcionais encontrados na molécula DTNB, como os picos correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo COO^- (cerca de 1580 e 1670 cm^{-1} , respectivamente), a deformação axial assimétrica da ligação N-O (arbitrada os grupos NO_2) em 1350 cm^{-1} , e picos em cerca de 1500 cm^{-1} , que corresponde aos modos de vibração C = C (NAKAMOTO, 1997).

4. Conclusão

Em conclusão, observou-se que o método clássico de Ellman não mostrou resultados lineares, devido à ligação entre o íon cromóforo e a superfície das nanopartículas. A adaptação de métodos colorimétricos proposto por Zeng e Murray mostraram-se altamente seletivos na determinação de grupos SH livres na superfície das nanopartículas funcionalizadas com DMSA e outras moléculas que contêm tiol. Ambos os métodos mostram que o aumento da razão molar DMSA / metal, ferro ou ouro, a quantidade de grupos mencionados aumenta na superfície das nanopartículas. Utilizando os métodos adaptados descritos aqui, estudos continuarão, por preparação de novas amostras e fazendo os ensaios biológicos, para compreender a migração diferencial das nanopartículas citadas para o pulmão, e, com a informação exata, desenvolver novos sistemas para o tratamento de doenças locais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem às agências financiadoras do laboratório (Capes, Funape, CNPq), ao Programa de Iniciação Científica da UFG e ao INCT em Nanobiotecnologia pela bolsa concedida ao estudante Guilherme Augusto Ferreira.

6. Referências Bibliográficas

AZEVEDO, R. B.; VALOIS, C. R. A.; CHAVES, S. B.; Silva, JR ; GARCIA, M. P. **Leukocyte transepithelial migration in lung induced by DMSA functionalized magnetic nanoparticles.** Cell Adhesion & Migration, v. 5, p. 29-33, 2011.

ELLMAN, G. M. **Tissue sulfhydryl groups.** Archives of biochemistry and biophysics, 82, p. 70-77, 1959.

FAUCONNIER, N.; PONS, J. N.; ROGER, J.; BEE, A. **Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 194, p. 427-433, 1997.

GAO J, HUANG X, LIU H, ZAN F, REN J. **Colloidal stability of gold nanoparticles modified with thiol compounds: bioconjugation and application in cancer cell imaging.** Langmuir 28, p. 4464-4471, 2012.

GUPTA, A. K.; WELLS, S. **Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies.** IEEE Transactions on Nanobioscience, v. 3, n. 1, p. 66-73, 2004.

ITO, A.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. **Medical application of functionalized magnetic nanoparticles.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 100, n. 1, p. 1-11, 2005.

JAIN, T. K.; MORALES, M. A.; SAHOO, S. K.; LESLIE-PELECKY, D. L.;

KIM, D. K.; MIKHAYLOVA, M.; ZHANG, Y.; MUHAMMED, M. **Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles.** Chemistry of Materials, v. 15, p. 1617- 1627, 2003.

LABHASETWAR, V. **Iron oxide nanoparticles for sustained delivery of anticancer agents.** Molecular Pharmaceutics, v. 2, n. 3, p. 194-205, 2005.

MURRAY, J. M., GRASSETI, D. R. **Determination of sulfhydryl groups with 2,2'- or 4,4'-dithiodipyridine.** Archives of biochemistry and biophysics, 119, p. 41-49, 1967.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds.** 5. ed. New York: Wiley, 1997

PORTET, D.; DENIZOT, B.; RUMP, E.; LEJEUNE, J.; JALLET, P. **Nonpolymeric coatings of iron oxide colloids for biological use as magnetic resonance imaging contrast agents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 238, p. 37-42, 2001.

PRADHAN, P.; GIRI, J.; BANERJEE, R.; BELLARE, J.; BAHADUR, D. **Cellular interactions of lauric acid and dextran-coated magnetite nanoparticles**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, p. 282-287, 2007.

SOLER, M. A. G.; LIMA, E. C. D.; NUNES, E. S.; SILVA, F. L. R.; OLIVEIRA, A. C.; AZEVEDO, R. B.; MORAIS, P. C. **Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA**. *The Journal of Physical Chemistry. A*, v. 115, p. 1003-1008, 2011.

SOUSA, M. H.; RUBIM, J. C.; SOBRINHO, P. G.; TOURINHO, F. A. **Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, p. 67-72, 2001.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZÁLEZCARREÑO, T.; SERNA, C. J. **The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. R182-R197, 2003.

VALOIS, C. R.A.; BRAZ, J. M.; NUNES, E. S.; VINOLO, M. A.R.; LIMA, E. C. D.; CURI, R.; KUEBLER, W. M.; AZEVEDO, R. B. **The effect of DMSA-functionalized magnetic nanoparticles on transendothelial migration of monocytes in the murine lung via a $\alpha 2$ integrin-dependent pathway**. *Biomaterials*, v. 31, p. 366-374, 2010.

WILHELM, C.; BILLOTEY, C.; ROGER, J.; PONS, J. N.; BACRI, J. -C.; GAZEAU, F. **Intracellular uptake of anionic superparamagnetic nanoparticles as a function of their surface coating**. *Biomaterials*, v. 24, p. 1001-1011, 2003.

ZENG, Y., ZHANG, G., ZHANG, D. **A selective colorimetric chemosensor for thiols based on intramolecular charge transfer mechanism**. *Analytica Chimica Acta*, 627, p. 254-257, 2008.

ZHANG, Y.; KOHLER, N.; ZHANG, M. **Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake**. *Biomaterials*, v. 23, p. 1553- 1561, 2002.

INFLUÊNCIA DE *playbacks* NO REPERTÓRIO VOCAL DE MACHOS DE *Dendropsophus rubicundulus* (ANURA: HYLIDAE)¹

Juliana M. Ribeiro²; Alessandro R. de Moraes, Amanda Amorim Campos, Rogério P. Bastos³
Instituto de Ciências Biológicas

RESUMO: O presente estudo procurou investigar as mudanças de comportamento no repertório vocal de *Dendropsophus rubicundulus* (Anura, Hylidae) mediante experimentos bioacústicos com uso de estímulo acústico (*playback*). As observações foram realizadas em um corpo d'água localizado na Fazenda Sayonara (Goiânia, GO) entre outubro/2012 e março/2013. As vocalizações foram registradas com microfone Sennheiser ME66 ou YOGA 320A acoplado a gravador MARANTZ 660. Para o *playback* foram construídas duas sequências com cantos de anúncio, sendo em uma o intervalo entre os cantos aumentaram (experimento 1) e na outra, o intervalo, entre os cantos, diminuíram (experimento 2). Inicialmente, um macho cantor foi localizado e as vocalizações por ele emitidas durante 1-2 minutos (pré-estímulo) foram gravadas. Iniciado o teste (período de estímulo com duração de 1 minuto), as vocalizações emitidas pelo macho cantor foram gravadas. Para testar a influência da diminuição no intervalo entre os cantos no comportamento acústico foi realizada uma análise de variância (ANOVA) simples. Dezoito machos de *D. rubicundulus* foram testados: nove para cada experimento. A maioria das variáveis acústicas não foram influenciadas pelo estímulo apresentado. A duração de pulsos foi a única variável influenciada pelo estímulo oferecido somente para o experimento 1, uma vez que no período pré-estímulo a duração do pulso dos cantos de anúncio de *D. rubicundulus* foi menor do que aquelas observada nos períodos *playback* e pós-estímulo.

Palavras-chave: Anura. Bioacústica. Comportamento. *Playback*.

INTRODUÇÃO

Estudos realizados com anfíbios anuros têm mostrado que os parâmetros dos cantos de anúncio diferem entre as diferentes espécies (FOUQUETTE, 1960; HÖDL, 1977; GARCIA-RUTLEDGE & NARINS, 2001). Os cantos na maioria das vezes são produzidos pelos machos e tem como funções principais o reconhecimento de indivíduos da mesma espécie, a atração de fêmeas, a demarcação de territórios e a repulsão de rivais. Dentre as vocalizações de anuros, as mais frequentes são os cantos de anúncio e os cantos agressivos (WELLS, 1977 e 2008).

Apesar da coexistência de indivíduos de diversas espécies de anuros nos agregados reprodutivos, o vizinho coespecífico vocalizante mais próximo pode representar o principal

¹ Revisado pelo orientador.

² Orientanda: julianamendess@hotmail.com.

³ Orientador: rogerioiscinax@gmail.com.

obstáculo para aquisição de acasalamentos (WHITNEY e KREB, 1975; BEE e GERHARDT, 2001; TÁRANO 2009, BASTOS e HADDAD, 2002).

Estudos demonstraram que machos de anuros podem apresentar alterações em seu comportamento quando submetidos a *playbacks* de vocalizações de indivíduos coespecíficos (e.g. MARTINS e HADDAD, 1988, SULLIVAN, 1985, ROBERTSON, 1986; LINDQUIST e HETHERINGTON, 1996).

Em relação ao comportamento vocal dos machos de anuros, estudos prévios têm mostrado que fêmeas de várias espécies exibem preferências por propriedades acústicas envolvidas com um alto gasto energético (GERHARDT & HUBER, 2002). Dessa forma, cantos com alta taxa de repetição, alta intensidade ou de longa duração são os preferidos pelas fêmeas em testes experimentais (ver revisões em SULLIVAN ET al., 1995; GERHARDT & HUBER, 2002).

Dendropsophus rubicundulus (REINHARDT & LÜTKEN, 1862) é amplamente distribuída no Nordeste do Brasil a partir de Piauí e Ceará. Ao sul, pelo sul do Pará, Tocantins, Bahia, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, ao centro de Minas Gerais e São Paulo. No departamento de Santa Cruz, na Bolívia e esperado no centro-leste do Paraguai (FROST, 2011).

O presente estudo procurou investigar as mudanças de comportamento no repertório vocal de *D. rubicundulus* (Figura 1) mediante experimentos bioacústicos com uso de *playback*. Neste contexto, o objetivo específico será verificar se os machos conseguem ajustar as suas vocalizações com as vocalizações emitidas durante um período de estímulo (*playback*, quando ocorre aumento ou diminuição do intervalo entre cantos), evitando ou minimizando a sobreposição de cantos.



Figura 1. Machos de *Dendropsophus rubicundulus* vocalizando. Fotos: Danusy Lopes.

METODOLOGIA

As observações naturalísticas e experimentais ocorreram durante a estação reprodutiva de *D. rubicundulus*, entre os meses de outubro/2012 e março /2013, na fazenda Sayonara (16°31'44"S, 49°16'40"W, 730m de altitude), localizada no município de Goiânia (Goiás). Os turnos de observação iniciavam-se logo após o pôr-do-sol (18h00min) encerrando quando a atividade dos indivíduos cessava por volta das 24h00min. As vocalizações foram registradas com microfone Sennheiser ME66 ou YOGA 320A acoplado a gravador MARANTZ 660. Após cada sessão de gravação, os machos vocalizantes foram medidos (com paquímetro de precisão de 0,01mm), pesados (com balança de precisão 0,01g) e a temperatura do ar foi registrada com termohigrômetro (precisão de 0,01°C).

Para o estímulo (*playback*) foram construídas duas sequências com cantos de anúncio, sendo em uma o intervalo entre os cantos aumentaram (experimento 1) e na outra, o intervalo, entre os cantos, diminuíram (experimento 2). Inicialmente, um macho cantor foi localizado e as vocalizações por ele emitidas durante 1-2 minutos (pré-estímulo) foram gravadas. Dessa forma foi iniciado o teste (período de estímulo com duração de 1 minuto) e as vocalizações emitidas pelo macho cantor foram gravadas. Após o estímulo, as vocalizações emitidas pelo macho cantor foram gravadas por um período de 1-2 minutos.

As seguintes variáveis acústicas foram analisadas: duração do canto (ms), número de pulsos (pulsos/canto), duração do pulso (ms), intervalo entre cantos (ms), e frequência dominante (Hz). A terminologia bioacústica está de acordo com Wells (2007) e as análises acústicas foram realizadas através dos programas *Avisoft-SASlab* e *Cool Edit 96*.

Pressupostos (homogeneidade das variâncias e normalidade dos dados) do teste foram testados. Para testar a influência da diminuição no intervalo entre os cantos no comportamento acústico de machos de *D. rubicundulus*, uma análise de variância (ANOVA) simples em que as variáveis acústicas foram consideradas como variáveis dependentes. O teste *post hoc* de *Tukey* foi utilizada para testar as diferenças entre os grupos. As análises estatísticas seguiram Zar (1999), cujo nível de significância foi de 5%.

RESULTADOS

Neste estudo, 18 machos de *D. rubicundulus* foram testados: nove para cada experimento. O tamanho rostro-cloacal e a massa dos indivíduos testados foram, respectivamente, $23,13 \pm 1,46$ mm (Amplitude = 19 – 25,01 mm; n = 18) e $0,722 \pm 0,087$ g (Amplitude = 0,6 – 0,86 g; n= 18). Somente cantos de anúncio foram gravados (Figura 2). Para a maioria das variáveis acústicas (e.g., duração do canto, número de pulsos, intervalo entre cantos e frequência dominante) não se encontraram diferenças significativas entre os períodos pré, *playback* e pós-estímulo (Tabelas 1 e 2), apesar de apresentaram certa plasticidade.

A duração de pulsos foi a única variável influenciada pelo estímulo oferecido e somente para o experimento 1 (Tabela 1), uma vez que no período pré-estímulo a duração do pulso dos cantos de anúncio de *D. rubicundulus* foi menor do que aquelas observada nos períodos *playback* e pós-estímulo.

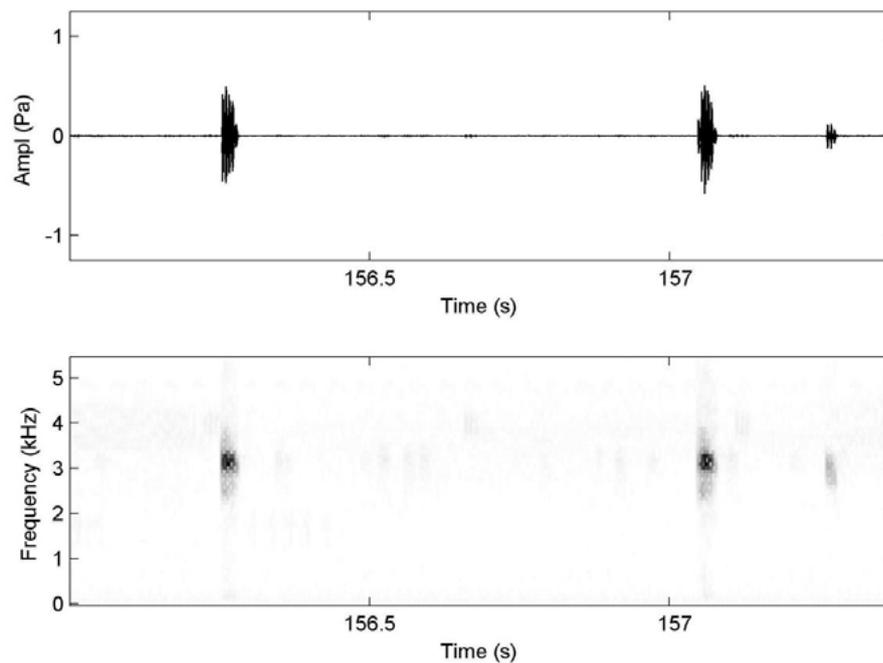


Figura 2. Oscilograma e espectrograma do canto de anúncio de *Dendropsophus rubicundulus*, Fazenda Sayonara, município de Goiânia, Goiás, Brasil.

Tabela 1. Médias e desvios-padrão dos parâmetros acústicos dos cantos emitidos pelos indivíduos de *Dendropsophus rubicundulus* durante o experimento com aumento de intervalo entre cantos durante estímulo (experimento 1). Valores em negrito são significativos.

Variáveis acústicas	Pré-estímulo média±DP	Estímulo média±DP	Pós-estímulo média±DP	F	P
Duração do canto (s)	0,025±0,004	0,024±0,002	0,023±0,002	1,25	0,304
Número de pulsos (pulsos/canto)	3,7±0,53	4,1±0,5	4,1±0,4	1,82	0,184
Duração do pulso (s)	0,0037±0,0007	0,0044±0,0006	0,0044±0,0003	4,71	0,019
Intervalo entre cantos (s)	0,629±0,45	0,44±0,29	0,491±0,31	0,686	0,513
Frequência Dominante (Hz)	3324,02±113,9	3378,49±87,9	3401,6±256,9	0,49	0,616
Intensidade (dB)	82,79±3,53	85,14±2,41	84,91±3,19	1,23	0,313

Tabela 2. Médias e desvios-padrão dos parâmetros acústicos dos cantos emitidos pelos indivíduos de *Dendropsophus rubicundulus* durante o experimento com diminuição de intervalo entre cantos durante estímulo (experimento 2).

Variáveis acústicas	Pré-estímulo média±DP	Estímulo média±DP	Pós-estímulo média±DP	F	P
Duração do canto (s)	0,025±0,004	0,024±0,002	0,023±0,003	0,967	0,395
Número de pulsos (pulsos/canto)	4,0±0,35	4,03±0,26	4,08±0,39	0,139	0,871
Duração do pulso (s)	0,0039±0,0008	0,0041±0,0005	0,0037±0,0009	0,671	0,520
Intervalo entre cantos (s)	0,457±0,18	0,278±0,08	0,345±0,24	2,26	0,126
Frequência Dominante (Hz)	3442,29±42,71	3376,83±122,89	3333,37±234,57	1,128	0,34
Intensidade (dB)	83,14±3,66	85,48±1,78	83,98±1,97	1,65	0,215

DISCUSSÃO

Somente cantos de anúncio foram registrados neste experimento, mas é comum observar espécies de anfíbios anuros que possuem dois ou mais tipos de vocalização, cada uma com uma determinada função social (BASTOS e HADDAD, 1995; HADDAD, 1995; ALCÂNTARA, 1999; GUIMARÃES *et al.*, 2001).

Neste estudo, a duração de pulsos pode ter sido a única variável influenciada (significativamente) pelo estímulo oferecido e somente para o experimento 1 (com aumento do intervalo entre cantos). Outros estudos também descreveram a influencia da atividade de vizinhos coespecíficos no comportamento de algumas espécies de anuros (WELLS, 1988; BEE e PERRILL 1996; BOSCH *et al.* 2002; TÁRANO 2002; GOUTTE *et al.* 2009; BASTOS *et al.* 2011). Sabe-se que a principal consequência da atividade de vocalização coespecífica é a interferência acústica, em que há sobreposição entre os cantos (BOSCH e MÁRQUEZ 1996, 2000).

Nos anuros, os sinais acústicos podem ser usados pelas fêmeas na escolha de parceiros (GERHARDT *et al.* 2000; POOLE e MURPHY, 2007). Entretanto, cantos sobrepostos são menos atrativos (BOSCH e MÁRQUEZ, 1996). Neste contexto, Forester *et al.* (1988) afirmaram que o sucesso reprodutivo de um macho cantor dependente da emissão de cantos distinguíveis. Em geral, os machos são capazes de evitar a sobreposição entre cantos por alterando a estrutura temporal das vocalizações (WAGNER, 1989).

De acordo com Gerhardt (1991) parâmetros temporais dos cantos são mais variáveis que os espectrais (*e.g.* frequência dominante), sendo classificados como propriedades dinâmicas. Tal variabilidade permite que os machos ajustem seu comportamento acústico de acordo com a interação social (BRENOWITZ e ROSE 1994; CASTELLANO *et al.* 2002).

Outras variáveis acústicas (como número de pulsos e intervalo entre cantos) também diminuíram ou aumentaram (não significativamente) durante o *playback*. Tais resultados demonstram que indivíduos de *D. rubicundulus* apresentam capacidade de variar sua atividade de vocalização. Há outros estudos que verificaram que os anuros apresentam uma atividade de vocalização plástica (WELLS e SCHWARTZ 1984; BRENOWITZ e ROSE 1994; BEE 2003; HUMFELD *et al.* 2009). Wells e Schwartz (1984) descreveram para *Dendropsophus ebbacattus* diferentes maneiras de produção de cantos, nas quais os machos emitem mais cantos agressivos

em resposta a um *playback* com estímulo agressivo do que em resposta *playback* com cantos de anúncio. Da mesma forma, Brenowitz e Rose (1994) investigaram o limite de agressividade para *Pseudacris regilla* e concluíram que é variável dependendo da vocalização do vizinho coespecífico.

CONCLUSÕES

Machos de *D. rubicundulus* emitiram apenas cantos de anúncio durante o presente estudo. Em geral, os parâmetros acústicos das vocalizações emitidas pelos machos, durante os experimentos, não foram diferentes entre os períodos pré-estímulo, estímulo e pós-estímulo. Somente a duração dos pulsos foi diferente significativamente no *playback* do experimento 1. Entretanto, foi possível verificar que há uma plasticidade na atividade de vocalização como outras espécies de anuros.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de não ter se verificado que a maioria das variáveis acústicas alterou-se significativamente, durante o *playback*, foi possível verificar que o comportamento acústico de machos de *D. rubicundulus* foi plástico, o que torna esta espécie um bom modelo para futuros estudos bioacústicos ou comportamentais.

REFERÊNCIAS

ALCANTARA M.B., LIMA L.P.; BASTOS R.P. **Atividade reprodutiva de *Scinax centralis* (Anura, Hylidae) no Brasil Central.** Iheringia, Sér. Zool., Porto Alegre, 2007. v. 97, n. 4, p. 406-410,

ALONSO, R.; RODRIGUEZ, A. **Cantos de anúncio de sapos cubanos do gênero *Bufo* (Anura, Bufonidae).** Phyllomedusa, Piracicaba, v. 2, n. 2, p. 75-82.

BASTOS R.P.; ALCANTARA M.B.; MORAIS A.R.; RODRIGO LINGNAU R. & SIGNORELLI L. **Comportamento vocal e resposta de canto coespecífico em *Scinax centralis*.** Herpetological Journal 21, 2011. p. 43-50.

BASTOS, R.P. & HADDAD, C.F.B. **Atividade reprodutiva de *Scinax rizibilis* (Bokermann) (Anura, Hylidae) na Floresta Atlântica, sudeste do Brasil.** Revta. Brasil. Zool. 16 (2), 1999. p. 409-421.

BASTOS R.P.; BUENO M.A.F.; DUTRA S.L. & LIMA L.P. **Padrões de vocalização de anúncio em cinco espécies de Hylidae (Amphibia: Anura) do Brasil Central.** Comun. Mus. Ciênc. Tecnol. PUCRS, Sér. Zool. Porto Alegre, 2003. v. 16, n. 1, p. 39-51.

BEE, M. A. **Plasticidade baseada em experiência de agressão acústica evocada em um sapo territorial.** J Comp Physiol A 189, 2003. p. 485-496.

BEE, M.A. & PERRIL, S.A. **Respostas a cantos de anúncio coespecíficos de rã verde (*Rana clamitans*) e seu papel na competição entre machos.** Behaviour, 1996. (133) p. 283-301.

BEE, M.A., KOZICH, C.E., BLACKWELL, K.J. & GERHARDT, H.C. **Variação individual no canto de anúncio de sapo macho territorial, *Rana clamitans*: Implicações para a discriminação individual.** Ethology, 2001. (107) p. 65-84.

CASTELLANO, S.B.R.; RINELLA, R.A.; GIACOMA, C. **O canto de anúncio das pererecas européias (*Hyla arborea*): um estudo de vários níveis de variação.** Ethology, 2002. (108) p. 78-79.

FORESTER, D.C.; LYKENS, D.V.; HARRISON, K. **A importância da vocalização persistente durante a primavera de *Peeper crucif* (Anura: Hylidae).** Behaviour, 1988. (108) p. 197-208.

GERHARDT, H.C. Sinais acústicos de animais: a gravação, medições de campo, análise e descrição. p. 1-25. *In*: HOPP, S.L.; OWREN, M.J. & EVANS, C.S. (eds.). **Animal acoustic communication**. Springer Verlag: Berlin, 1998. 421 págs.

GERHARDT, H.C. & HUBER, F. **Comunicação acústica em insetos e sapos: problemas comuns e soluções diversas**. Chicago Univ. Press: Chicago, 2002. 531 págs..

GUIMARÃES, L. D. & BASTOS, R. P. **Vocalizações e interações acústicas em *Hyla raniceps* (Anura, Hylidae) durante a atividade reprodutiva**. Iheringia, 93 (2), 2003. p. 149-152.

GUIMARÃES, L.D.; LIMA, L.P.; JULIANO, R.F. BASTOS, R.P. **Vocalizações de espécies de anuros (Amphibia) no Brasil Central**. Bol. Mus. Nac., Zool., 474, 2001. p. 1-14.

LEHNER, P. N. **Manual de métodos etológicos**. New York: Garland STPM Press, 1979. p. 1-403.

LIGNAU, R; BASTOS, R.P. **Vocalizações de sapo brasileiro *Hylodes heyeri* (Anura: Hylodidae): Repertório e influência da temperatura do ar na variação de canto de anúncio**. Journal of Natural History, 2007; 41(17–20). p. 1227-1235.

LIMA, L.S.F. **Comportamento acústico em machos de *Hypsiboas goianus* (Anura: Hylidae)**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Evolução). Instituto de Ciências Biológicas: Universidade Federal de Goiás, 2010.

LITTLEJOHN, M.J. Padrões de diferenciação em propriedades temporais de sinais acústicos de anuros. 2001. *In*: RYAN, M.J. **Anuran communication**. Washington: Smithsonian Inst. Press. p. 102-120.

MÁRQUEZ, R. & EEKHOUT, X.R. **Canto de anúncio de seis espécies de anuros de Bali, República da Indonésia**. Journal of Natural History, 2006. (40) p. 571-588.

MARTINS, I.A. & JIM J. **Canto de anúncio de *Hyla jimi* e *Hyla elianeae* (Anura, Hylidae) na região de Botucatu.** J. Biol., 64 (3B): São Paulo, Brasil, 2004. p. 645-654.

MORAIS, A.R. **Variabilidade no comportamento acústico de *Dendropsophus minutus* (Peters, 1872) (Anura: Hylidae).** Dissertação (Mestrado em Ecologia e Evolução). Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, 2012.

ODENDAAL, F.J.; BULL, C.M. & TELFORD, S.R. **O vocabulário de cantos de *Ranidella riparia* (Anura: Leptodactylidae).** Copeia, 1983. (2) p. 534-537.

POMBAL, J. P. Jr.; BASTOS, R. P.; HADDAD, C. F. B. **Vocalizações de Algumas Espécies do Gênero *Scinax* (Anura, Hylidae) do Sudeste do Brasil e Comentários Taxonômicos.** Naturalia, 1995. (20) p. 213-225.

TOLEDO L.F. & HADDAD C.F.B. **Repertório acústico e comportamento vocal de *Scinax fuscomarginatus* (Anura, Hylidae).** Journal of Herpetology, 2005. (3) p. 455-464.

WELLS, K.D. **O comportamento social de espécies de anuros.** Anim. Behav., 1977. (25) p. 666-693.

WELLS, K.D. **A ecologia e comportamento de anfíbios.** Chicago; Chicago Univ. Press, 2008.

WHITNEY, C.L. & KREBS, J.R. **Seleção de parceiros em sapos do Pacífico, *Hyla regilla*.** Nature, 1975. (255) p. 325-326.

ZAR, J.H. **Análises bioestatísticas.** Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1996. 818 págs.

Estudos Taxonômicos sobre o gênero *Croton* L. (Euphorbiaceae s.s.) no Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros, Goiás, Brasil

Rodolfo Carneiro Sodré¹ & Marcos José da Silva²

¹ Bacharelado em Agronomia da Universidade Federal de Goiás. Bolsista PIVIC/CNPq. rodolfosodr@hotmail.com

² Professor Adjunto II. Universidade Federal de Goiás, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Biologia Geral. marcos_agrorural@hotmail.com

Resumo: Este estudo resultou de coletas mensais no Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros, observações das espécies de *Croton* em campo, consultas a literatura e levantamento dos herbários CEN, IBGE, UB e UFG. Foram encontradas 28 espécies, sendo 16 endêmicas do Brasil e seis encontradas apenas em Goiás (*C. gracilescens*, *C. inaequilobus*, *C. megalocalyx*, *C. planaltoanus* sp. nova, *Croton* sp. 1 e *Croton* sp. 2). Das espécies encontradas três são prováveis espécies novas, sendo uma delas (*C. planaltoanus*) já enviada à publicação e cinco são novas ocorrências para o estado (*C. abaitensis*, *C. arirambae*, *C. grandivelus*, *C. odontadenius* e *C. spica*). É fornecida uma chave para identificação das espécies, comentários sobre suas distribuições geográficas e fenologias, imagens para algumas delas e a descrição de *Croton siderophyllus*, exemplificando a abordagem taxonômica adotada neste trabalho.

Palavras-chave: *Crotoneae*, Diversidade, Endemismo, Flora do Cerrado.

1. Introdução

Croton L. com cerca de 1.200 espécies de distribuição pantropical, 712 das quais americanas, é um dos gêneros mais diversos de angiospermas e o segundo maior de Euphorbiaceae (van Ee *et al.* 2011). No Brasil, está representado por aproximadamente 350 espécies em todos os biomas (Berry *et al.* 2005, Carneiro-Torres 2009). Inclui espécies herbáceas a arbóreas, monóicas ou dióicas, usualmente lactescentes, com folhas simples, alternas, com diversos tipos de tricomas; inflorescências com flores pistiladas basais e estaminadas distais, estames dobrados no botão floral e flores pistiladas com pétalas geralmente reduzidas ou ausentes (Webster 1994).

Devido ao elevado número de espécies, ampla distribuição geográfica e considerável diversidade morfológica, *Croton* pode ser considerado um grupo de alta complexidade taxonômica (Riina 2009), pois embora seja monofilético, a maioria de suas infracategorias tem se mostrado para- ou polifilética (Berry *et al.* 2005). No Brasil, o gênero é o mais estudado de Euphorbiaceae, sendo Carneiro-Torres (2009), Caruzo & Cordeiro (2007), Lima & Pirani (2003), Lucena (2001), e Silva *et al.* (2010) importantes contribuições taxonômicas ao seu conhecimento. No entanto, trabalhos taxonômicos sobre o gênero no Brasil ainda são

“Revisado pelo orientador”

insuficientes, particularmente envolvendo espécies da Região Centro-Oeste para onde o gênero nunca teve sua taxonomia estudada.

Para Goiás, informação sobre *Croton* é encontrada apenas na Lista das Espécies da Flora do Brasil (Cordeiro *et al.* 2013), onde são citadas 44 espécies. Dentro desse estado, destaca-se a Unidade de Conservação Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros (PNCV) que embora seja uma área de extrema diversidade biológica distribuída em um mosaico vegetacional (e.g. campo limpo, sujo e rupestre, cerrado *s. str.* e rupestre, mata de galeria, veredas e floresta estacional semidecidual), é ainda pouco conhecida floristicamente dado as suas múltiplas fisionomias (Brasil 1982, Felfili 2007). Este Parque concentra ainda um elevado número de espécies endêmicas (Brasil 1982, Felfili 2007, Mendonça *et al.* 2007, Munhoz & Proença 1998, Simon & Proença 2000) e tem revelado algumas espécies novas (Felfili 2007, Simon *et al.* 2010), o que o tornam um ambiente bastante promissor para pesquisas botânicas.

Considerando a complexidade taxonômica de *Croton* e a necessidade de estudos taxonômicos no mesmo, associado a diversificada, embora, pouco conhecida, flora goiana, objetivou-se realizar o estudo taxonômico das espécies do gênero ocorrentes no PNCV.

2. Material e métodos

O Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros com uma superfície de 65.514 ha é parte da Chapada dos Veadeiros, engloba os municípios Alto Paraíso de Goiás, Cavalcante, Terezina de Goiás e Colinas do Sul, entre 13°50'–14°12'S e 47°24'–47°58'W. Possui distintas fisionomias (vide introdução), clima CWbl, com precipitação média anual entre 1500 e 1750 mm, temperatura em torno de 24–26°C, além de distintos tipos de solos e altitude entre 800 e 1650m (Brasil 1982; Felfili 2007).

Foram realizadas coletas botânicas mensais entre janeiro de 2012 até a presente data nas diversas fitofisionomias do Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros. Durante as coletas obtiveram-se, quando possível, três a cinco amostras férteis de cada indivíduo, segundo as técnicas usuais em taxonomia vegetal, sendo em caderneta de campo anotadas informações referentes ao georeferenciamento, habitat e hábito das espécies e coloração de suas peças florais. Associado a isto flores e frutos foram acondicionados em álcool etílico 70% para auxiliar no estudo morfológico comparativo e nas ilustrações dos táxons. Todo o material coletado foi incorporado ao acervo do Herbário da Universidade Federal de Goiás, UFG.

A identificação dos táxons se baseou, principalmente, em literatura especializada, por comparações com imagens de coleções-tipo e também com coleções dos herbários UB, IBGE, CEN, UFG. As abreviações das obras foram baseadas no Taxonomic Literature (Stafleu & Cowan 1976), enquanto que as dos nomes dos autores foram fundamentadas em Brummitt & Powell (1992).

3. Resultados e discussão

Croton L., Sp. Pl. 2: 1004-1005. (1753).

Subarbustos a árvores, monóicos, lactescentes e com indumento de tricomas estrelados, simples ou glandulares. Estípulas caducas ou persistentes com ou sem glândulas. Folhas subsésseis a pecioladas, simples, alternas, inteiras, com ou sem glândulas no ápice do pecíolo e/ou na margem do limbo; venação palmatinérvea ou peninérvea. Racemos cimosos ou não, usualmente terminais e bissexuais com flores pistiladas comumente basais e estaminadas distais. Flores estaminadas diclamídeas; estames 9–21, filetes livres, glabros ou indumentados, encurvados no botão, anteras basifixas com rimas longitudinais; receptáculo indumentado. Flores pistiladas monoclamídeas ou diclamídeas com pétalas rudimentares ou mais raramente desenvolvidas; estiletos bífidos a multifídeos, glabros ou indumentados. Cápsulas septicida-loculicidas. Sementes geralmente carunculadas e marmoreadas.

Croton no PNCV mostrou-se representado por 28 espécies pertencentes a seis seções de acordo com Van Ee *et al.* (2011): *Croton* sect. *Adenophylli* Griseb. (*C. campestris*, *C. gracilipes*, *C. grandivelus*, *C. heliotropiifolius*, *C. megalocalyx*, *C. sanctae-crucis* e *C. subferrugineus*), *C.* sect. *Barhamia* (Klotzsch) Baill. (*C. arirambae*, *C. chaetocalyx*, *C. siderophyllus* e *Croton* sp. 1), *C.* sect. *Cyclostigma* Griseb. (*C. urucurana*), *C.* sect. *Geisleria* (A. Gray) Baill. (*C. abaitensis*, *C. antisiphiliticus*, *C. glandulosus*, *C. goyazensis*, *C. gracilescens*, *C. hirtus*, *C. inaequilobus*, *C. odontadenius*, *Croton planaltoanus* sp. nova, *C. pulegioidorus*, *C. sclerocalyx*, *C. spica*, *Croton* sp. 2), *C.* sect. *Julocroton* (Mart.) Webster (*C. didrichsenii* e *C. triqueter*) e *C.* sect. *Pedicellati* (Mart.) Webster (*C. corchoropsis*). Tais espécies diferenciam-se pela morfologia das estípulas, presença e forma das glândulas no ápice do pecíolo ou na margem do limbo, número, forma e presença de glândulas nas sépalas pistiladas e número de estames e de regiões estigmáticas por estilete, e podem ser reconhecidas pela chave abaixo:

Chave para as espécies

1. Folhas com glândulas no ápice do pecíolo
2. Arvoretas a árvores; racemo-cimosos com címulas bissexuais e unissexuais

3. Lâmina foliar de base obtusa a arredondada, com glândulas na margem; flores pistiladas com pétalas globosas 11. *C. gracilipes*
- 3'. Lâmina foliar de base cordada, sem glândulas na margem; flores pistiladas com pétalas filiformes 26. *C. urucurana*
- 2'. Subarbustos a arbustos; racemos ou racemo-cimosos, e neste caso com címulas unissexuais e flores solitárias
4. Folhas com 6–10 glândulas acropeciolares; estípula com glândulas
5. Estípulas com glândulas papiliformes; sépalas estaminadas unidas na base; flores pistiladas diclamídeas com sépalas muito desiguais e sem glândulas 16. *C. megalocalyx*
- 5'. Estípulas com glândulas cilíndrico-capitadas; sépalas estaminadas livres; flores pistiladas monoclamídeas com sépalas iguais ou inconspicuamente desiguais e com glândulas
6. Ramos robustos e densamente tomentosos; lâmina foliar 4,5–8,2 mm compr.; racemo-cimoso com mais de 4 flores pistiladas 5. *C. chaetocalyx*
- 6'. Ramos delgados e pubescentes; lâmina foliar 2,4–4 cm compr.; racemo-cimoso com 1 ou 2 flores pistiladas 27. *Croton* sp. 1
- 4'. Folhas com 2 glândulas acropeciolares, raramente uma ou nenhuma glândula; estípulas sem glândulas
7. Sépalas pistiladas 6–7; estiletes 4-fidos a multífidos
8. Plantas decumbentes; estames 19–21; sépalas pistiladas inteiras; ovário tomentoso
..... 17. *C. odontadenius*
- 8'. Plantas eretas; estames 9–10; sépalas pistiladas serreadas; ovário glabrescente
..... 21. *C. sclerocalyx*
- 7'. Sépalas pistiladas 5; estiletes 2-fidos (exceto em *C. antisiphiliticus*, que possui estiletes 2–4-fidos)
9. Folhas de ápice caudado; glândulas acropeciolares obcônicas; estames 15
..... 19. *C. pulegiodorus*
- 9'. Folhas de ápice agudo a raramente acuminado; glândulas acropeciolares cilíndricas, disciformes, sésseis ou estipitado-pateliformes; estames 9–11
10. Brácteas de ambas as flores com glândulas piriformes, sésseis ou estipitadas
11. Caule e ramos tomentosos; pecíolo com glândulas pateliformes sésseis a curtamente estipitadas; brácteas com glândulas sésseis 8. *C. glandulosus*
- 11'. Caule e ramos hispídeos; pecíolo com glândulas pateliformes longamente estipitadas; brácteas com glândulas estipitadas 14. *C. hirtus*
- 10'. Brácteas de ambas as flores sem glândulas

12. Lâmina foliar com margem inteira e sem glândulas 24. *C. subferrugineus*
- 12'. Lâmina foliar com margem serreada a crenada e com glândulas pateliformes
13. Sépalas pistiladas ovais, indumentadas externamente; estiletos glabros.
14. Lâmina foliar linear; racemo laxo; cápsula pubescente 10. *C. gracilescens*
- 14'. Lâmina foliar elíptica; racemo congesto; cápsula tomentosa ou hispida
15. Ramos jovens conspicuamente estriados; margem foliar com glândulas caducas; estiletos sempre 2-fidos 23. *C. spica*
- 15'. Ramos jovens lisos; margem foliar com glândulas persistentes; estiletos 2–4-fidos
..... 2. *C. antispyhiliticus*
- 13'. Sépalas pistiladas linear-lanceoladas, elípticas, oblongas, suborbiculares ou obovais, indumentadas em ambas as faces; estiletos indumentados.
16. Pecíolo com glândulas estipitado-pateliformes ou disciformes, frequentemente caducas
17. Pecíolo com glândulas pateliformes, curtamente estipitadas; flores pistiladas com sépalas ligeiramente desiguais e pétalas desenvolvidas 18. *C. planaltoanus*
- 17'. Pecíolo com glândulas disciformes, sésseis; flores pistiladas com sépalas fortemente desiguais e pétalas ausentes ou rudimentares
18. Racemo 1–2 cm compr.; brácteas 2,5–3 mm compr.; sépalas pistiladas inteiras
..... 15. *C. inaequilobus*
18. Racemo 2,5–6,2 cm compr.; brácteas 4,5–8 mm compr.; sépalas pistiladas serreadas
..... 28. *Croton* sp. 2
- 16'. Pecíolo com glândulas cilíndricas, persistentes
- 19'. Plantas com ramos e folhas verdes; flores pistiladas sésseis a subsésseis com sépalas suborbiculares a obovais 1. *C. abaitensis*
19. Plantas com ramos e folhas comumente acinzentadas; flores pistiladas pediceladas com sépalas linear-lanceoladas 9. *C. goyazensis*
- 1'. Folhas sem glândulas no ápice do pecíolo
20. Estípulas, margem foliar, brácteas e sépalas pistiladas com glândulas
21. Glândulas cilíndrico-capitadas bastante perceptíveis; racemo 7–8 cm compr.; estilete 2-partidos 3. *C. arirambae*
- 21'. Glândulas elipsoides pouco perceptíveis; racemo 1,2–3 cm compr.; estiletos (2)4-fidos
..... 22. *C. siderophyllus*
- 20'. Estípula, margem foliar, brácteas e sépalas pistiladas sem glândulas
22. Cálice pistilado com três sépalas desenvolvidas e duas vestigiais, as desenvolvidas com margem laciniada; estames com filetes vilosos; estiletos 4-fidos

23. Lâmina foliar de base rômbrica; inflorescência com tricomas alvo-amarelados
..... 7. *C. didrichsenii*
- 23'. Lâmina foliar de base arredondada; inflorescência com tricomas enegrecidos
..... 25. *C. triqueter*
- 22'. Cálice pistilado com cinco sépalas desenvolvidas e com margem inteira; estames glabros;
estiletos 2-fidos
24. Flores pistiladas pediceladas; estames 10 6. *C. corchoropsis*
- 24'. Flores pistiladas sésseis; estames 14–17.
25. Címulas estaminadas com 6–10 flores com até 3,5 mm compr. 20. *C. sanctaegrucis*
- 25'. Címulas estaminadas com 1–4 flores com mais de 5 mm compr.
26. Plantas pouco ramificadas; caule com até 25 cm alt., flores pistiladas sem pétalas
..... 4. *C. campestris*
- 26'. Plantas muito ramificadas; caule com 40–80 cm alt., flores pistiladas com pétalas
rudimentares ou desenvolvidas.
27. Flor pistilada com pétalas geralmente globosas; ovário com tricomas estrelado-porrectos
sésseis ou subsésseis; frutos pubescentes 13. *C. heliotropiifolius*
- 27'. Flor pistilada com pétalas lineares; ovário com tricomas estrelado-porrectos longo
estipitados; frutos densamente tomentosos a vilosos 12. *C. grandivelus*
1. *Croton abaitensis* Baill., Adansonia 4: 337. 1864. Figura 1

Espécie brasileira, até então referida apenas para Minas Gerais (Cordeiro *et al.* 2013), e portanto é primeiramente registrada para o Estado de Goiás. Foi encontrada em cerrado *s.str.* próximo à sede do Parque e nos arredores do município de Alto Paraíso de Goiás. Floresce e frutifica de fevereiro a março.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, próximo ao alojamento do Parque, 14° 9'30,6''S, 47°47'38,7''W, 1086 m, 10.III.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al.* 78, 79, 80, 81 e 86 (UFG); *ib.*, *M.J. Silva et al.* 4161, 4162 e 4163 (UFG).

2. *Croton antisiphiliticus* Mart., in *Reise Bras.* 1 :282.1823. Figura 2

Espécie amplamente distribuída na região Neotropical, sendo no Brasil registrada em todas as regiões (Carneiro-Torres 2009). Foi encontrada no Morro da Baleia e nas imediações da sede do Parque, em cerrado rupestre e campo limpo, florescendo e frutificando entre dezembro e fevereiro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, imediações do Morro da Baleia, 14°37,915'S, 47°09,494'W, 1168 m, 13.XII.2012, fr., *R.C. Sodré et al.* 371, 372 (UFG).

3. *Croton arirambae* Huber, Bull. Soc. Bot. Genève 6: 182. 1914.

Segundo Secco (2008), esta espécie é um subarbusto dos campos limpos dos estados do Pará e Rondônia, sendo aqui primeiramente referida para Goiás. Na Chapada dos Veadeiros é conhecida por uma única exsicata das imediações do povoado Kalunga.

Material examinado: Cavalcante, caminho para o povoado de Kalunga, em frente a entrada da Fazenda Vicente, 03.II.2004, fl., *J.F.B. Pastore et al. 813* (CEN, UFG).

4. *Croton campestris* A. St.-Hil., Pl. Usuel. Bras. pt. 12 tab. 60. 1827.

Ocorre na Argentina, Bolívia, Paraguai e em todas as regiões no Brasil (AL, BA, CE, DF, ES, GO, MG, MS, PA, PB, PE, PI, PR, RJ, RN, RS, SP, TO), (Lima & Pirani 2003; Carneiro-Torres 2009). No PNCV, *Croton campestris* é comum em campo limpo, cerrado *s.str.* e cerradão, da vila São Jorge, do Vale da Lua, da região de Pouso Alto, do morro do Buracão e das proximidades do rio Preto. Apesar de abundante, essa espécie foi encontrada com flores e/ou frutos apenas no mês de outubro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso, estrada que leva ao Vale da Lua, 14°10'17,9''S, 47°46'48,2''W, 1020 m, 15.X.2010, fl., *M.J. Silva et al. 3053* (UFG).

5. *Croton chaetocalyx* Müll. Arg., Linnaea 34: 133. 1865.

Figura 3

Secco (2008) referiu esta espécie para o Brasil e Suriname. No primeiro ocorre no Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso e Pará (Cordeiro *et al.* 2013). Comum em áreas de cerrado *s.str.* e ambiente perturbados de todo o estado de Goiás, sendo até o momento, para a área estudada, registrada para Água Fria de Goiás, nas imediações da GO 118, Colinas do Sul, próximo ao rio Preto e Cavalcante, nos arredores do Município e na região do Engenho II. Floresce e frutifica de janeiro a março.

Material selecionado examinado: Cavalcante, lava pés, 13°48'12,1''S, 47°28'0,2''W, 820 m, 16.II.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré 525* (UFG); estrada que leva ao Engenho II, comunidade Kalunga, 07.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 570, 571, 572* (UFG).

6. *Croton corchoropsis* Baill., Adansonia 4: 364. 1864.

Figura 4

Habita o cerrado dos estados da Bahia, Goiás, Maranhão, Minas Gerais, Pernambuco, São Paulo e Tocantins (Silva *et al.* 2009). Na Chapada dos Veadeiros foi encontrada apenas em ambiente perturbado na região do Engenho II, região dos Kalungas, no município de Cavalcante, florescendo e frutificando nos meses de março e abril.

Material selecionado examinado: Cavalcante, estrada que leva ao Engenho II, comunidade Kalunga, 07.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 566, 567, 568* (UFG); *ib.* 05.IV.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 663* (UFG)

7. *Croton didrichsenii* G.L.Webster, Novon 2(3): 271. 1992.

Croton didrichsenii ocorre na Argentina, Bolívia, Brasil (BA, DF, GO, MG, MS, MT, PR, SC, SP, RS), Paraguai e Uruguai em cerrado e campo limpo (Caruzo & Cordeiro 2007). Na área estudada foi encontrada nas proximidades do Vale da Lua, com flores em outubro.

Material examinado: Alto Paraíso de Goiás, a caminho do Vale da Lua, 14°10'28,5''S, 47°47'6,8''W, 1024 m, 15.X.2010, fl., *M.J. Silva 3061* (UFG).

8. *Croton glandulosus* L., Syst. Nat., Ed. 10. 2: 1275. 1759.

Espécie americana com ocorrência de norte a sul do Brasil (Lucena 2001). Na Chapada dos Veadeiros, ocorre em ambiente antropizado, principalmente nos acostamentos de estradas e rodovias e próximo a habitações, florescendo e frutificando de janeiro a março.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, porteira que dá acesso a sede do Parque, 14°10'10,5''S, 47°47'29,4''W, 1013 m, 19.I.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 02* (UFG); Cavalcante, estrada que leva ao Engenho II, comunidade Kalunga, 13°45'49''S, 47°47'19''W, 804 m, 07.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 564, 565, 569* (UFG).

9. *Croton goyazensis* Müll. Arg., Linnaea 34: 120. 1865.

Subarbusto presente em áreas de cerrado e florestas sazonalmente secas da Bolívia, Brasil (AM, BA, DF, GO, MG, PA, PI) e Paraguai (Alves 2012). Neste estudo foi encontrado nas proximidades do Município de Alto Paraíso de Goiás e nas imedia es do Morro da Baleia, com flores apenas no mês de fevereiro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, a oeste do Morro da Baleia, 09.II.2013, fl., *R.C. Sodré et al. 476, 477, 478, 479* (UFG); próximo ao Posto Vale da Lua, 14°08'19,3''S, 47°31'23,8''W, 1241 m, 16.II.2013, fl., *R.C. Sodré 546* (UFG).

10. *Croton gracilescens* Müll. Arg., Linnaea 34: 110. 1865.

Táxon end mico do estado de Goiás e pouquíssimo conhecido cientificamente, ocorre na Serra Dourada e na Chapada dos Veadeiros. Além de Cavalcante, para onde é citada a sua cole o tipo, também há cole es de Alto Paraíso de Goiás nas imedia es da Vila de São Jorge, nas proximidades do alojamento e na estrada para o Vale da Lua. Encontrado com flores e frutos nos meses de outubro e novembro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, estrada que leva à sede do IBGE, 14°07'46,9''S, 47°41'12,8''W, 15.X.2010, fl., *M.J. Silva et al. 3049* (UFG); *ib.*, na área da sede, 14°09'30,6''S, 47°47'38,3''W, 1086 m, 16.X.2010, fl., *M.J. Silva et al. 3080, 3096* (UFG); *ib.*, imedia es da Vila de São Jorge, 14°9,678'S, 47°48,104'W, 1134 m, 29.IX.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 180, 181, 182, 183* (UFG).

11. *Croton gracilipes* Baill., Adansonia 4: 333. 1864.

Figura 5

Ocorre na Argentina, Bolívia, Brasil (GO, MG, MS, MT, PR, SP) e Paraguai, em florestas mesófilas (Caruzo & Cordeiro 2007). No PNCV, foi encontrada apenas no Vale da Lua, crescendo em habitat semelhante ao já citado para a espécie, florescendo e frutificando em janeiro e fevereiro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, Vale da Lua, 14°10'20,7''S, 47°46'45,4''W, 929m, 20.I.2012, fl. e fr., *M.J. Silva et al.* 4049, 4050, 4051, 4052 (UFG); *ib.*, 11.II.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al.* 516, 517 (UFG).

12. *Croton grandivelus* Baill., Adansonia 4: 322. 1864.

Figura 6

Caruzo & Cordeiro (2007) referiram esta espécie para a Bolívia e Brasil (DF, MG, MS, MT, PR, RJ, SP), sendo, portanto, aqui primeiramente citada para Goiás. Na Chapada dos Veadeiros foi encontrada em  gua Fria de Goiás, nas faixas de cerrado da GO 118 em dire o a São Gabriel, e em Alto Paraíso de Goiás nas imedia es do Morro da Baleia e na região da Serra do Pouso Alto, em campo limpo e cerrado *s.str.* Floresce e Frutifica entre dezembro e março.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, GO 118, em dire o   Serra do Pouso Alto, 14°02'44,8''S, 47°31'25,7''W, 1083 m, 09.III.2012, fr., *R.C. Sodré et al.* 56, 58 e 59 (UFG); *ib.*, 26.V.2012, fr., *R.C. Sodré et al.* 112, 117, 118 e 119 (UFG); imedia es do Morro da Baleia, 14°09,494'S, 47°37,915'W, 1168 m, 13.XII.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al.* 375, 378, 379 (UFG).

13. *Croton heliotropiifolius* Kunth, Nov. Gen. Sp. (4) 2: 83. 1817.

Croton heliotropiifolius distribui-se amplamente nas Américas (Lucena, 2001) sendo no Brasil referida para as regiões Centro-Oeste (DF, GO), Nordeste (AL, BA, CE, MA, PB, PE, PI, RN, SE) e Sudeste (RJ, SP), embora seja mais comum na caatinga nordestina (Lucena 2001; Carneiro-Torres 2009). Na Chapada dos Veadeiros foi registrada em  gua Fria de Goiás em cerrado *s.str.* próximo a GO 118 e em Alto Paraíso de Goiás, em campo limpo, próximo ao Vale da Lua. Encontrada com flores e frutos em janeiro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, próximo ao Vale da Lua, 14°10'47,9''S, 47°47'38,1''W, 969 m, 20.I.2012, fl., *R.C. Sodré et al.* 14, 16, 17 (UFG); *ib.*, *M.J. Silva et al.* 4056, 4057, 4058 (UFG).

14. *Croton hirtus* L'H r., Stirp. Nov. 17. 1785.

Espécie neotropical sendo no Brasil encontrada nos cerrados, margem de matas ombrófilas e mesófilas e em pastagens e planta es (Silva *et al.* 2009). Neste estudo foi

encontrada apenas no município de Cavalcante, em área antropizada da comunidade Engenho II, com flores e frutos em fevereiro.

Material examinado: Cavalcante, comunidade Kalunga, Engenho II, 16.II.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré & M. T. Faria* 535, 536, 537 (UFG).

15. *Croton inaequilobus* Steyererm., Los Angeles County Mus. Contr. Sci. 21: 7. 1958.

Figura 7

Croton inaequilobus é registrado apenas para a Chapada dos Veadeiros, onde cresce em cerrado *s.str.*, sobre afloramentos rochosos, nas proximidades do rio Preto. É uma espécie abundante no PNCV e encontrada com flores e frutos entre dezembro e junho.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, rio Preto, proximidades do Cânion 1, 14 08,634'S, 47 48,319'W, 949 m, 15.XII.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré* 419, 420, 421, 422 (UFG), *ib.* a noroeste do Morro do Buracão, 14 6'44,1''S, 47 43'44,8''W, 1157 m, 10.II.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré* 499, 500, 501, 502 (UFG); Cavalcante, próximo ao Rio Preto, 14 9'12,1''S, 47 50'0,4''W, 876 m, 8.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré* 593, 594 (UFG).

16. *Croton megalocalyx* Müll. Arg., Fl. Bras. 11 (2): 227. 1873. Figuras 8 e 9

Arbusto brasileiro, encontrado somente no estado de Goiás (Cordeiro *et al.* 2013), onde cresce principalmente em cerrado *s.str.* Neste estudo foi encontrado apenas do município de Cavalcante, com flores e/ou frutos de janeiro a abril.

Material selecionado examinado: Cavalcante, caminho para o engenho II, região dos Kalungas, 13 42'1,4''S, 47 27'50,4''W, 1122 m, 05.IV.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al.* 654, 655, 656, 657, 658, 660 (UFG).

17. *Croton odontadenius* Müll. Arg., Fl. Bras. 11 (2): 227. 1873. Figura 10

Espécie até então endêmica de Minas Gerais (Cordeiro *et al.* 2013), e portanto aqui primeiramente citada para o estado de Goiás. Ocorre em campos limpos e úmidos da Serra de Pouso Alto e arredores e imedia es do Morro da Baleia com flores e frutos de dezembro a abril.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, Serra do Pouso Alto, 13 56'31,3''S, 47 29'54,8''W, 1078 m, 21.I.2012, fl., *M.J. Silva et al.* 4074, 4084 e 4087 (UFG); *ib.*, *R.C. Sodré et al.* 26 e 29 (UFG); a 4Km do cruzeiro que d  acesso à Serra do Pouso Alto sentido Teresina de Goiás, 20.IV.2012, fr., *M.J. Silva et al.* 4186 (UFG).

18. *Croton planaltoanus* M. J. Silva & R. C. Sodré **sp. Nova** Figura 11

Espécie provavelmente restrita ao Planalto Central Brasileiro sendo registrada até o momento para os Parques Estadual da Serra Dourada e Nacional da Chapada dos Veadeiros. No último ocorre em campo limpo e transi o deste com cerrado rupestre na região da Serra

de Pouso Alto, proximidades de Alto Paraíso de Goiás e região dos Kalungas em Cavalcante, florescendo e frutificando de outubro a abril. Esta espécie pertence a seção *Geiseleria*, é uma espécie nova e já foi aceita à publicação

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, entrada para o Hotel Água Fria, região de Pouso Alto, 14°04'22,4''S, 47°30'35,3''W, 1355 m, 16.II.2013, fr., *R.C. Sodré 544* (UFG); Cavalcante, estrada que leva ao Engenho II, 07.III.2013, fl., *R.C. Sodré et al. 576* (UFG).

19. *Croton pulegiodorus* Baill., *Adansonia* 4: 333. 1864.

Espécie brasileira com ocorrência disjunta em floresta estacionais dos estados da Bahia, Ceará, Goiás, Minas Gerais, Paraíba, Pernambuco e Piauí (Carneiro-Torres 2009). Neste estudo foi encontrada em Mata seca antropizada, com flores no mês de Novembro.

Material examinado: Colinas do Sul, cerca de 2 km da ponte do rio Bagagem. Futuro reservatório do aproveitamento Hidrelétrico Serra da Mesa, 14°9'S, 48°04'W, 450 m, 23.XI.1992, fl., R.F. Vieira *et al. 1380* (CEN).

20. *Croton sanctaegrucis* S. Moore, *Trans. Linn. Soc. London, Bot. Ser. 2*, 4: 455. 1895.

Figura 12

Ocorre em Goiás, Distrito-Federal, Mato Grosso e São Paulo (Caruzo & Cordeiro 2007). Na Chapada dos Veadeiros foi encontrada em Alto Paraíso de Goiás e Cavalcante com flores de setembro a abril e frutos de dezembro a abril.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, Chapada dos Veadeiros, 18.IX.1977, fl. e fr., *A. Allem & G. Vieira 1056* (CEN); *ib.* 21.XII.1968, fl. e fr., *M. Graziela et al. 595* (UB).

21. *Croton sclerocalyx* Müll. Arg., *Linnaea* 34: 134. 1865.

Figura 13

Espécie com distribuição no Brasil (DF, GO, MG, MT, SP) e no Paraguai em cerrado *s.l.* (Caruzo & Cordeiro 2007). Foi encontrada em áreas de Cerradão dos municípios de Terezina de Goiás e Alto Paraíso de Goiás, em ambos próximos a GO 118, com frutos de abril a junho.

Material examinado selecionado: Terezina de Goiás, GO 118, em direção a Alto Paraíso de Goiás, a 4 km de Terezina de Goiás, 05.IV.2013, fr., *R.C. Sodré et al. 650* (UFG).

22. *Croton siderophyllus* Baill., *Adansonia* 4: 305.1864.

Figura 14

Ocorre na Bahia, Goiás e Minas Gerais (Carneiro-Torres 2009). Na área estudada é uma espécie bastante comum, ocorrendo em campos limpos, sujos e cerrado *s.str.* de Alto Paraíso de Goiás (Serra do Pouso Alto, Morro do Japonês, Morro da Baleia e imediações) e Cavalcante (região dos kalungas, no engenho II)

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, 12 km de Alto Paraíso em direção a Colinas do Sul, 14°09'55"S, 47°35'68"W, 20.VII.1994, fl., *M. Aparecida da Silva et al. 2175* (IBGE); asfalto no caminho para a Serra do Pouso Alto, 14°02'31,4"S, 47°31'42,7"W, 1520 m, 21.I.2012, fl. e fr., *M.J. Silva et al. 4069, 4071* (UFG).

23. *Croton spica* Baill., *Adansonia* 4: 362. 1864.

Figura 15

Subarbusto brasileiro com morfologia e distribuição geográfica obscura, abundante em cerrados *s.str.* e campos desde a Serra do Pouso Alto até Água Fria de Goiás. Floresce e frutifica durante quase todo o ano, exceto nos meses de junho e julho.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, Sítio Pedrão, 14°10'55,5"S, 47°50'45,6"W, 982 m, 21.X.2011, fl. e fr., *M.J. Silva et al. 3816 e 3817* (UFG); imediações da sede do Parque, 14°09'30,6"S, 47°47'38,3"W, 1086 m, 21.X.2011, fl. e fr., *M.J. Silva et al. 3841* (UFG); *ib.*, estrada para o Vale da Lua, 14°10'20,4"S, 47°47'43,7"W, 1023 m, 22.X.2011, fl. e fr., *M.J. Silva et al. 3865 e 3879* (UFG).

24. *Croton subferrugineus* Müll. Arg., *Linnaea* 34: 135. 1865.

Figura 16

Ocorre na Bahia e Minas Gerais em regiões de campo rupestre (Lima & Pirani 2003); na área estudada habita cerrado *s.str.* das regiões da Serra do Pouso Alto e dos Kalungas, florescendo e frutificando entre dezembro e março.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, limite norte do Parque, 14°09,468'S, 47°37,910'W, 1370 m, 14.XII.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré 381, 382, 384* (UFG); Cavalcante, em direção ao Engenho II, comunidade Kalunga, 13°45'49"S, 47°27'18,9"W, 804 m, 7.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré 564, 565, 569* (UFG).

25. *Croton triqueter* Lam., *Encycl.* 2: 214. 1786.

Figura 17

Distribui-se pela Argentina, Bolívia, Brasil (BA, CE, ES, GO, MA, MG, MS, PA, PE, PR, RJ, RR, RS, SC, SE, SP), Colômbia, Guatemala, México, Paraguai, Peru e Venezuela. No PNCV, foi encontrado no município de Alto Paraíso de Goiás próximo aos Morros do Japonês e da Baleia e em Colinas do Sul, habitando campos limpos e sujos ou cerrado *s.str.* Floresce de agosto a abril e frutifica de dezembro a maio.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, GO 118, em direção à Serra do Pouso Alto, 14°02'31,4"S, 47°31'42,7"W, 1520 m, 21.I.2012, fl., *M.J. Silva et al. 4068, 4070* (UFG); *ib.*, *R.C. Sodré et al. 23* (UFG); imediações do Morro da Baleia, 14°09,494'S, 47°37,915'W, 1168 m, 13.XII.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 376, 377* (UFG).

26. *Croton urucurana* Baill., *Adansonia* 4: 335. 1864.

Croton urucurana é uma espécie distribuída na Argentina, Bolívia, Brasil, Equador, Paraguai, Peru e Uruguai. No Brasil é registrada para todas as regiões (Carneiro-Torres 2009;

Guimarães & Secco 2009; Lima & Pirani 2003). Na Chapada dos Veadeiros, habita matas de galeria sempre próxima a rodovias e habitações. Floresce de novembro a março e frutifica de Fevereiro a Setembro.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, imediações do Morro da Baleia, próximo ao Bar do Valdomiro, 28.IX.2012, fr., *R.C. Sodré 156, 157* (UFG); Cavalcante, estrada que leva ao Engenho II, 07.III.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 580* (UFG).

27. *Croton* sp. 1

Figuras 18 e 19

Esta é uma provável espécie nova, com registro apenas para o estado de Goiás em Cerrado *s.str.* Na Chapada dos Veadeiros ocorre também nesse habitat, mas preferencialmente sobre afloramento de rochas, com registro para áreas próximas à GO 118, para o rio Preto e região da Serra de Pouso Alto. Floresce e frutifica de Dezembro a Abril.

Material selecionado examinado: Alto Paraíso de Goiás, Serra do Pouso alto, 13°56'39,3''S, 47°29'52,8''W, 1084 m, 09.III.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 47 e 48* (UFG); Rio Preto, proximidades do Cânion 1, 14°08,634'S, 47°48,319'W, 949 m, 15.XII.2012, fl. e fr., *R.C. Sodré 423, 427* (UFG).

28. *Croton* sp. 2

Figura 20

Provável espécie nova endêmica de Goiás e encontrada em cerradão ou cerrado *s.str.* nos municípios de Silvânia e Alto Paraíso de Goiás. Na área estudada é conhecida a partir de uma única exsicata advinda da região a noroeste do morro do Buracão.

Material examinado: Alto Paraíso de Goiás, região a noroeste do morro do Buracão, 14°7'25,4''S, 47°44'12,1''W, 1189 m, 10.V.2013, fl. e fr., *R.C. Sodré et al. 719, 720, 721* (UFG).

4. Considerações finais

Estes resultados apontam a expressividade do gênero *Croton* no Parque Nacional da Chapada dos Veadeiros e, assim a importância em conservá-lo, se considerado sobremaneira as espécies endêmicas. No entanto, os mesmos devem ser preliminares, haja vista a dificuldade em explorar a área estudada, devido ao seu relevo usualmente acidentado, expressiva área (67.000,00ha) e duração do projeto (apenas um ano).

5. Referências Bibliográficas

Alves, A.S.A. 2012. Taxonomia de *Croton* sect. *Ocalia* (Klotzsch) Baill. no Brasil e *Croton* sect. *Geiseleria* (A. Gray) Baill. *s.l.* (Euphorbiaceae) no Nordeste do Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 91p.

- Berry, P.E., Hipp, A.L., Wurdack, K.J., Van Ee, B. & Riina, R. 2005. Molecular phylogenetics of the giant genus *Croton* and tribe Crotonae (Euphorbiaceae sensu stricto) using *ITS* and *trnL-trnF* DNA sequence data. *American Journal of Botany* 92: 1520-1534.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria-Geral. Projeto Radambrasil. Folha SD. 23. Brasília. Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1982.
- Brummitt, R.F. & Powell, C.E. 1992. *Authors of plant names*. Royal Botanic Gardens, Kew.
- Carneiro-Torres, D.S. 2009. Diversidade de *Croton* L. (Euphorbiaceae) no bioma Caatinga. Tese Doutorado. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana. 296p.
- Caruzo, M.B.R. & Cordeiro, I. 2007. Sinopse da tribo Crotonae Dumort. (Euphorbiaceae s.s.) no Estado de São Paulo, Brasil. *Hoehnea* 34 (4): 571–585.
- Cordeiro, I.; Secco, R.; Carneiro-Torres, D.S.; Lima, L.R. de; Caruzo, M.B.R.; Berry, P.; Riina, R.G.; Silva, O.L.M.; Silva, M.J.da; Sodré, R.C. 2013. *Croton* in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. (<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB17497>).
- Felfili, J.M. 2007. A Chapada dos Veadeiros. Pp. 17-23. In: Felfili, J.M., Rezende, A.V & Silva Júnior, M.C. 2007. *Biogeografia do Bioma Cerrado*. Brasília, Editora da Universidade de Brasília, Finatec.
- Guimarães, L.A.C. & Secco, R.S. 2009. As espécies de *Croton* sect. *Cyclostigma* e *Croton* sect. *Luntia* subsect. *Matourense* (Euphorbiaceae s.s.) ocorrentes na Amazônia brasileira. *Acta Amazonica* 40: 471-488.
- Lima, L.R. & Pirani, J.R. 2003. O gênero *Croton* L. na Cadeia do Espinhaço, Minas Gerais, Brasil. *Boletim de Botânica da Universidade de São Paulo* 21: 299-344.
- Lucena, M.F.A. 2001. Estudos taxonômicos do gênero *Croton* L. (Crotonoideae–Euphorbiaceae) nas zonas do litoral e da Mata do estado de Pernambuco – Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife. 136p.
- Riina, R.; Berry, P.E.; Van Ee, B.W. 2009. Molecular Phylogenetics of the Dragon’s blood *Croton* section *Cyclostigma* (Euphorbiaceae): a polyphyletic assemblage unraveled. *Systematic Botany* 34: 360-374.
- Secco, R.S. 2008. Sinopse das espécies de *Croton* L. (Euphorbiaceae) na Amazônia brasileira: um ensaio taxonômico. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém. 169p.
- Silva, J.S., Sales, M.F. & Carneiro-Torres, D.S. 2009 O gênero *Croton* (Euphorbiaceae) na microrregião do Vale do Ipanema, Pernambuco, Brasil. *Rodriguésia* 60 (4): 879-901.

Silva, J.S.; Sales, M. F.; Gomes, A. P. S. & Carneiro-Torres, D. S. 2010. Sinopse das espécies de *Croton* L. (Euphorbiaceae) no estado de Pernambuco, Brasil. *Acta Botanica Brasilica* 24: 441-453. Stafleu, F. & Cowan, R.S. 1976. *Taxonomic Literature*. Utrecht: Schelma & Holkema

Van Ee, B.W.; Riina, R.; Berry, P.E. 2011. A revised infrageneric classification and molecular phylogeny of New World *Croton* (Euphorbiaceae). *Taxon* 42: 793-823.

Webster, G.L. 1994. Synopsis of the genera and suprageneric *taxa* of Euphorbiaceae. *Annals of Missouri Botanical Garden* 81:33-144.

IMAGENS DE ALGUNS TÁXONS ESTUDADOS



Figuras: 1. *Croton abaitensis*; 2. *C. antisyphiliticus*; 3. *C. chaetocalyx*; 4. *C. corchoropsis*; 5. *C. gracilipes*; 6. *C. grandivelus*; 7. *C. inaequilobus*; 8. e 9. *C. megalocalyx*; 10. *C. odontadenius*; 11. *C. planaltoanus*; 12. *C. sanctaegrucis*; 13. *C. sclerocalyx*; 14. *C. siderophyllus*; 15. *C. spica*; 16. *C. subferrugineus*; 17. *C. triqueter*; 18. e 19. *Croton* sp. 1; 20. *Croton* sp. 2

USO DE ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS PARA ESTIMATIVA DO GRAU DE LIBERAÇÃO DE APATITA EM AMOSTRAS DO CIRCUITO DE MOAGEM

SILVA, E.M.S.¹, SILVA, A.C.², BARBOSA, D.H.B.M.³, RODRIGUES, N.S.⁴

¹DEMIN, Campus Catalão, UFG. elenice@catalao.ufg.br

²DEMIN, Campus Catalão, UFG. andreCarlos@catalao.ufg.br

³Bolsista PIVIC graduando em Engenharia de Minas, Campus Catalão, UFG.

diegohmaya@gmail.com

⁴Bolsista PIBIC-Balcão graduanda em Engenharia de Minas, Campus Catalão, UFG.

nati.soares93@gmail.com

RESUMO

Um dos objetivos do uso de softwares em conjunto com as técnicas de caracterização mineral é facilitar e acelerar as operações. Neste trabalho utilizou-se o software de domínio público ImageJ como ferramenta para a automatização dos processos do método de Gaudin, utilizando uma contagem de grãos automatizada e também para a determinação de parâmetros como diâmetro aparente e esfericidade de grãos em amostras de diferentes faixas granulométricas de apatita, com o objetivo final a determinação do grau de liberação.

PALAVRAS-CHAVE: grau de liberação, apatita, análise de imagem digital, ImageJ, método de Gaudin.

1. INTRODUÇÃO

Os minérios de fosfato são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita. Quando em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico. Estes minérios podem ser utilizados diretamente, ou após beneficiamento, na manufatura de produtos comerciais. Sua principal aplicação é na agricultura, como fertilizante (Loureiro et al., 2005).

Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$, também conhecido como “*Bone Phosphate of Lime*” ou BPL. Os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa, tendo contaminantes de influência marcante na recuperação de fósforo nas plantas de tratamento, resultando em altos custos de produção, muito embora já tenha ocorrido muitas melhorias tecnológicas para aproveitamento da apatita.

Uma característica importante no tratamento de qualquer mineral é o grau de liberação. O espectro de liberação, ou grau de liberação, nada mais é do que a distribuição de composições de partículas em uma população. Na maioria dos minérios, várias fases estarão presentes, e pelo menos, uma fase terá valor econômico e, pelo menos, uma outra fase constituirá ganga. Partículas que contêm apenas uma fase são chamadas partículas liberadas. Todas as outras partículas que contêm mais do que uma fase são compostas. A eficiência da recuperação do mineral de interesse na usina depende do seu grau de liberação (CETEM, 2010).

Medir o espectro de liberação não é tarefa fácil, senão esta medida seria praxe em qualquer planta de processamento de minérios. Existem métodos diretos e indiretos para a determinação do grau de liberação. A técnica usada tradicionalmente por ser de fácil aplicação é a do fracionamento em líquidos densos. Infelizmente, líquidos densos não podem ser usados com eficiência no fracionamento de minérios que têm densidades de fases de interesse e de ganga muito similares, como no caso da apatita.

Em substituição à técnica de líquido denso, temos o método de Gaudin. Este método consiste em identificar o mineral do qual se quer o grau de liberação e contar todas as partículas liberadas e mistas desse mineral em uma amostra. O procedimento é repetido para as faixas granulométricas de interesse, obtendo-se o grau de liberação para cada uma delas. Só é

possível aplicar o método quando a cor do mineral de interesse difere da ganga. Apesar de simples, o método de Gaudin pode dar resultados bastante confiáveis. Porém, a contagem das partículas no procedimento requer uma grande demanda de tempo por ser totalmente manual. As técnicas de caracterização combinadas com microscopia óptica são bastante usadas pois permitem análise de amostras em grãos sem a necessidade de montar seções polidas ou delgadas, ao contrário da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que por ser um equipamento de alto custo e exigir um tratamento das amostras com polimentos e recobrimento com carbono grafite pode inviabilizar as análises quando não se quer uma precisão tão grande.

Um microscópio óptico com câmera digital acoplada permite o uso de softwares para a extração das informações através das imagens digitalizadas que possibilitam a descrição dos grãos amostrados. As amostras somente são separadas em faixas granulométricas, exigindo somente um peneiramento simples em peneiras vibratórias de laboratório, o que torna a microscopia óptica em conjunto com métodos simples de determinação de parâmetros do grão do minério de interesse uma alternativa de menor custo e eficiente.

Este trabalho teve como objetivo realizar a detecção, contagem e determinação de parâmetros como diâmetro aparente e esfericidade dos grãos de amostras de Apatita, automatizando o método de Gaudin através do software de processamento e análise de imagens digitais de domínio público ImageJ.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de apatita são oriundas da usina da mineradora Copebrás. Estas amostras foram retiradas do overflow dos hidrociclones após o processo de moagem no moinho de bolas. O fluxograma da planta de tratamento da Copebrás segue abaixo:

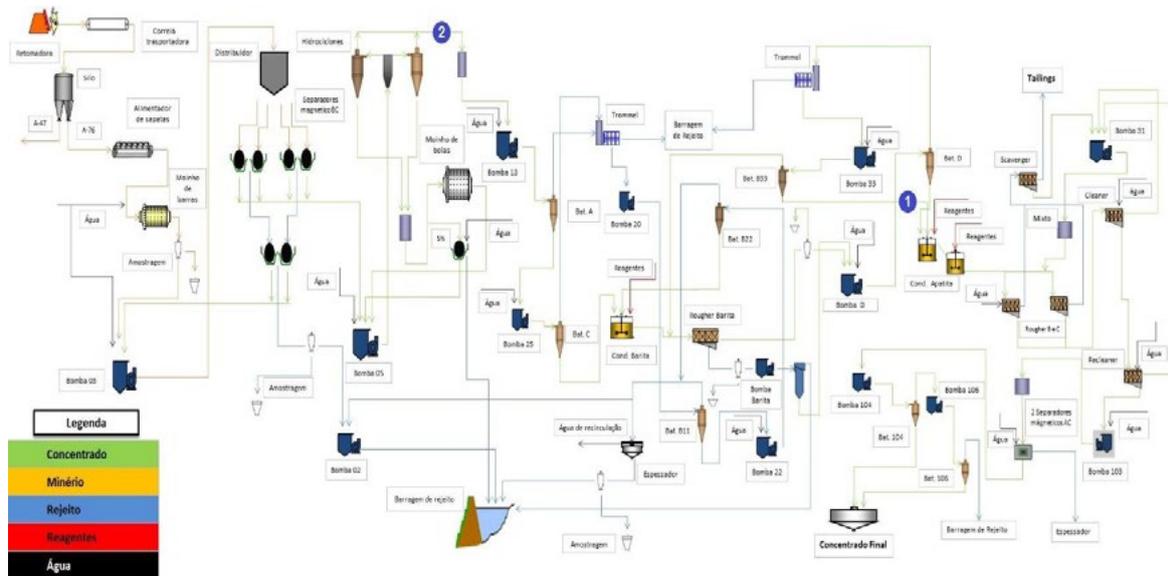


Figura 1. Fluxograma da planta de tratamento de minério da mineradora Copebrás.

As amostras foram peneiradas em peneiras vibratórias de laboratório de modo a separá-las em faixas granulométricas. Após a classificação granulométrica por peneiramento, as amostras seguiram para a aquisição de imagens digitais através de uma câmera acoplada ao microscópio óptico. Segue imagem representativa do kit microscópio e câmera usado nas aquisições de imagem.



Figura 2. Kit estereomicroscópico com sistema digital avançado.

Foram adquiridas diversas imagens de cada amostra a fim de garantir algumas imagens representativas com resolução e contraste adequados para o processo de análise de imagem. As imagens a seguir são exemplos das imagens utilizadas para a análise e obtenção das características dos grãos de apatita.



Figura 3. Imagem de amostra de apatita retida em malha 150# adquirida por kit microscópio e câmera digital acoplada com zoom de 3.0x.

O software ImageJ foi usado na análise de imagem seguindo primeiro uma etapa de tratamento, após seguiu-se com a etapa de aplicação dos filtros necessários, adquiridos em plugins, para a melhor detecção no grão dos parâmetros de interesse nas imagens adquiridas.

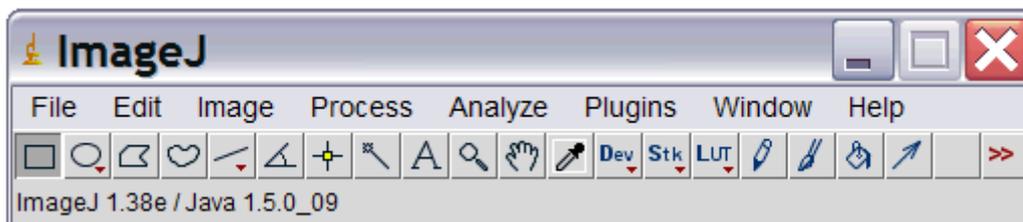


Figura 4. Barra de menus do ImageJ.

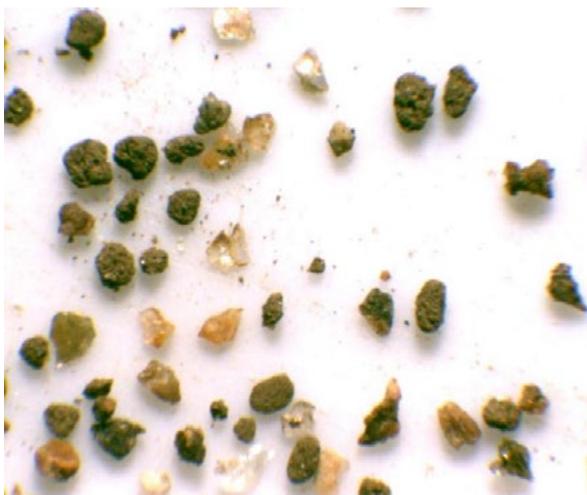
Para a determinação do grau de liberação, detecção de bordas, granulometria e esfericidade dos grãos das amostras é preciso o uso de alguns processos de segmentação e filtros

“thresholding” para a binarização das cores, além de alguns filtros de suavização e tratamento das imagens. A aplicação desses filtros e processos requer cuidado, pois um exagero pode acrescentar ruídos que interferem na medição dos parâmetros.

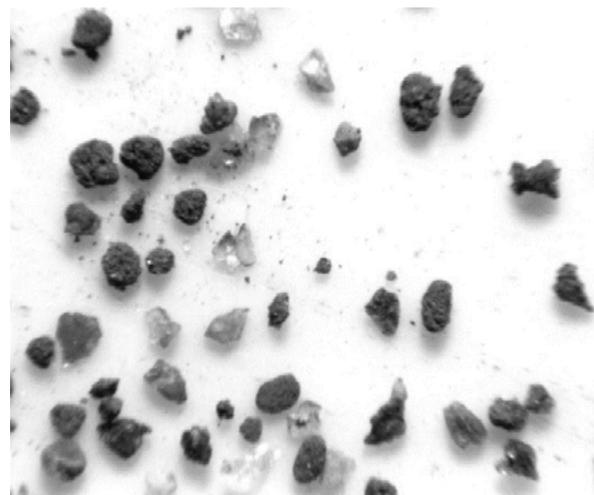
O uso de técnicas de Análise de Imagem (AI) em qualquer área de estudo requer um estudo básico prévio, pois as operações matemáticas envolvendo a aplicação de filtros, processos de suavização e de aumento de contraste, são bastante complexas. Os passos para a análise de uma amostra de 65# com aumento em 1.5x são apresentados na figura 5.

A aplicação da segmentação por *trhesholding* é necessária para a medição dos grãos em escala de cinza, criando um contraste e diferenciando os grãos do fundo.

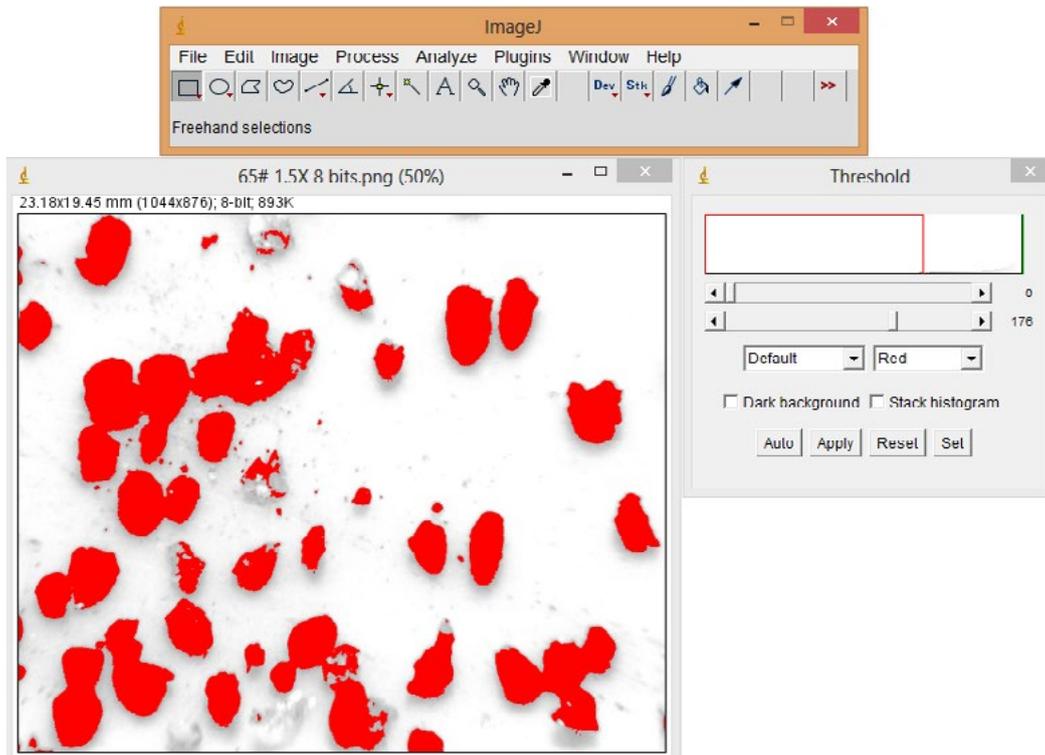
O comando *watershed* traz em evidência as bordas dos grãos. Muito eficaz quando se tem grãos sobrepostos e na detecção de bordas para futura contagem e diferenciação dos grãos. A partir desse processo é possível fazer a contagem e determinação do diâmetro e esfericidade dos grãos. Para um melhor resultado realiza-se outra operação de *thresholding* para diminuição do efeito das sombras. Combina-se as imagens em um *stack* de imagens e após faz-se a combinação com a imagem original. Após operações de *thresholding* é possível detectar as bordas dos grãos e realizar a análise da imagem.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. a) Imagem cortada e calibrada de acordo com a escala; b) Imagem transformada em 8 bits; c) Calibração do Thresholding em imagem de 8 bits.

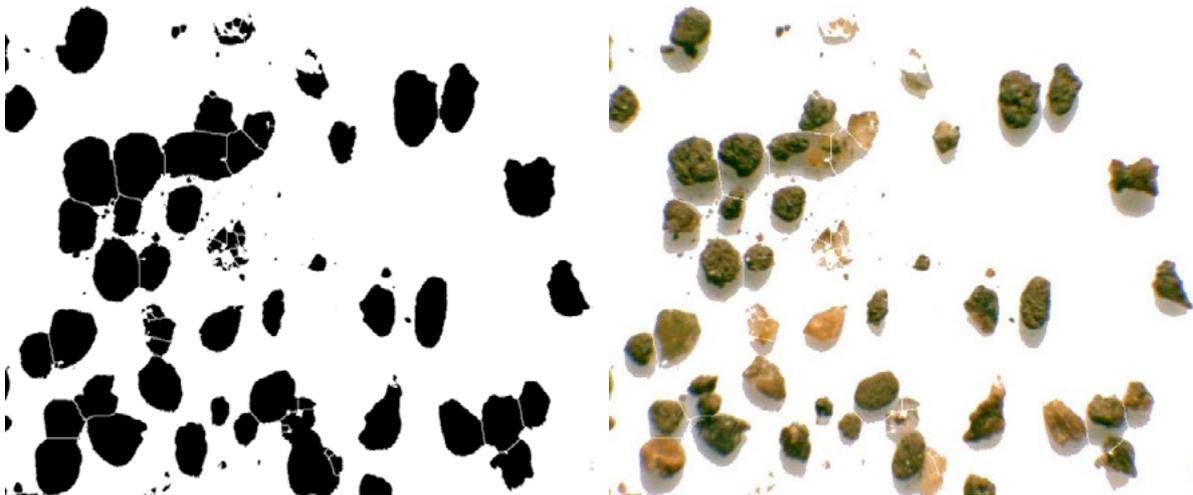


Figura 6. a) Aplicação da operação binária Watershed; b) Combinação com a imagem original diminuído o efeito de sombras.

O software faz a contagem e “carimba” os grãos com o seu respectivo número (vide figura 7). Os resultados são gerados em planilhas contendo todos os parâmetros requisitados. Com a imagem onde os grãos estão diferenciados do fundo é possível fazer a contagem manual

através do software indicando os grãos separando-os de acordo com suas características, sendo possível realizar o cálculo do grau de liberação (vide figura 8).

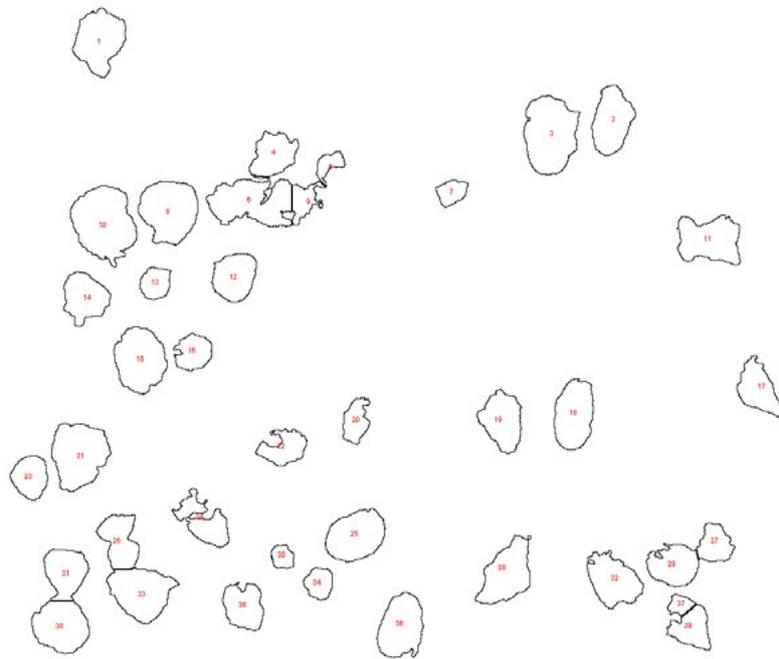


Figura 7. Resultado da detecção dos grãos.

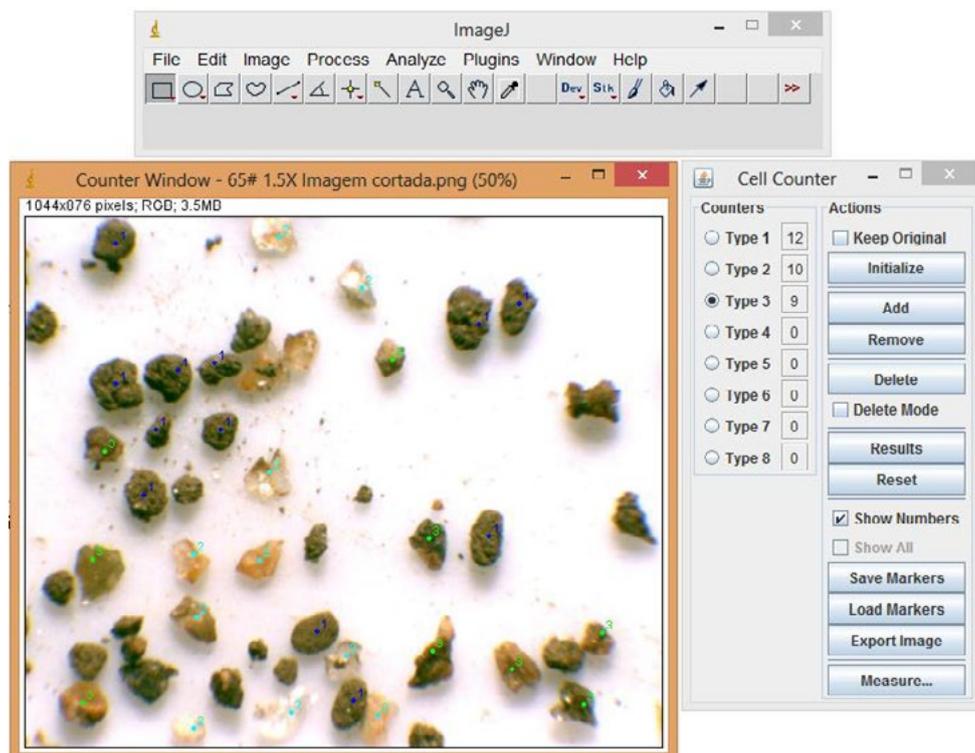


Figura 8. Plugin Cell Counter contabilizando células de acordo com o tipo.

De modo a verificar a acurácia do método adotado foram testadas imagens de telas de peneiras industriais de mineração de diferentes tipos e tamanhos de abertura com uma câmera acoplada a um tripé (figura 9).

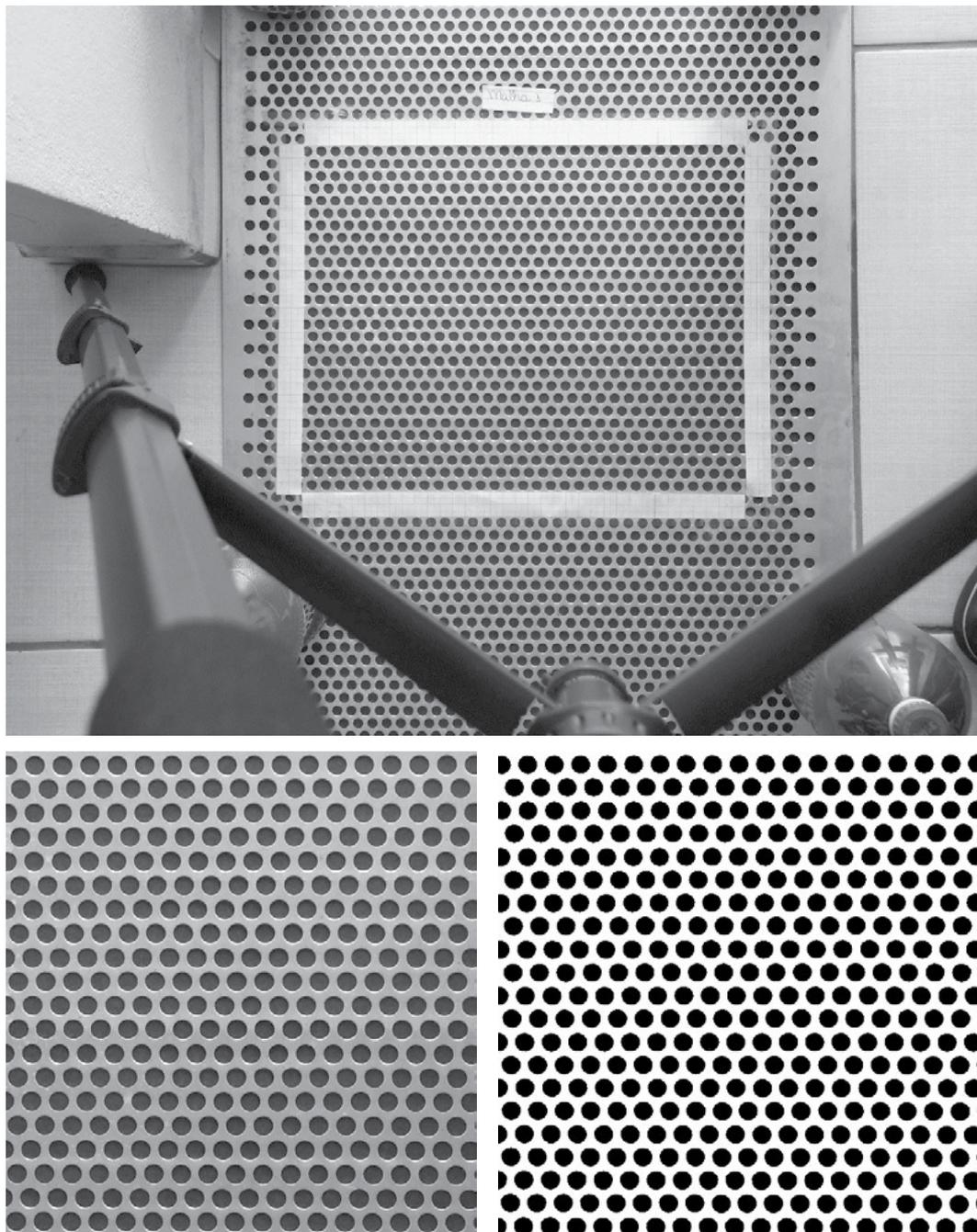


Figura 9. a) Processo de aquisição da imagem de tela de peneira de abertura circular; b) Corte e transformação em 8 bits; c) Aplicação de filtro *thresholding* após binarização da imagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise da amostra de apatita retida em 65# pode ser vista na tabela 1. Nota-se que o software detectou 39 grãos. É possível identificar o diâmetro de Feret, esfericidade, área, perímetro e a média dos teores de cinza para cada grão. As unidades estão em milímetro. Alguns grãos não foram detectados, pois por serem praticamente transparentes se confundiram com o fundo. Os grãos menores foram filtrados, pois não correspondiam à representatividade da amostra. As medidas dos níveis de cinza podem utilizadas para diferenciar os tipos de grãos existem. Essa análise requer um melhoramento no processo de aquisição e tratamento de imagens para se tornar eficiente.

Tabela 1. Resultados da análise da amostra de 65#.

Grãos	Área	Mean	Perim.	Circ.	Feret	Median	Solidity
1	2.036	36.117	6.088	0.690	2.059	34	0.916
2	1.758	42.980	5.611	0.702	2.087	42	0.939
3	2.845	38.066	7.191	0.691	2.332	39	0.932
4	1.288	41.690	5.028	0.640	1.694	41	0.884
5	0.390	64.723	3.377	0.430	1.107	65	0.684
6	2.596	45.218	11.542	0.245	2.642	47	0.811
7	0.496	42.994	2.874	0.755	1.001	41	0.929
8	2.445	28.819	6.402	0.750	2.001	23	0.932
9	0.640	55.986	5.409	0.275	1.508	61	0.666
10	3.081	40.425	7.762	0.642	2.436	39	0.927
11	2.006	31.559	6.802	0.545	2.193	28	0.821
12	1.419	34.247	4.667	0.819	1.534	32	0.956
13	0.664	25.422	3.188	0.821	1.085	17	0.940
14	1.453	43.578	5.035	0.720	1.606	45	0.898
15	2.224	40.566	5.912	0.800	2.012	39	0.948
16	0.878	49.784	4.170	0.634	1.229	50	0.910
17	1.333	41.614	5.695	0.517	2.127	40	0.882
18	1.884	45.559	5.739	0.719	2.109	45	0.959
19	1.579	43.220	5.439	0.671	1.915	40	0.918
20	0.732	48.881	4.216	0.518	1.408	50	0.857
21	2.495	47.074	6.608	0.718	2.121	41	0.937
22	0.952	66.473	5.388	0.412	1.556	66	0.796

23	1.033	36.672	3.885	0.860	1.314	37	0.957
24	1.258	55.349	7.973	0.249	1.951	55	0.734
25	1.983	43.952	5.571	0.803	1.903	42	0.959
26	1.328	31.951	5.452	0.561	1.721	28	0.843
27	0.868	48.517	3.971	0.692	1.249	50	0.901
28	1.957	27.611	6.638	0.558	2.500	22	0.872
29	1.411	46.302	5.786	0.530	1.543	49	0.907
30	0.365	38.863	2.439	0.771	0.808	39	0.918
31	1.403	48.420	5.146	0.666	1.672	47	0.895
32	1.740	54.354	6.462	0.524	1.912	54	0.894
33	2.178	37.890	6.265	0.697	2.126	33	0.922
34	0.599	54.561	2.984	0.846	0.982	52	0.943
35	1.257	32.982	5.043	0.621	1.580	30	0.905
36	1.928	46.124	6.035	0.665	1.978	44	0.936
37	0.318	53.134	2.461	0.660	0.842	52	0.861
38	1.975	54.374	5.387	0.855	1.757	57	0.959
39	1.023	36.381	4.683	0.586	1.434	32	0.872

Nas análises realizadas com telas de peneiras os resultados foram bastante confiáveis, mostrando a eficiência da combinação de técnicas de Análise de Imagem com métodos de caracterização mineral. O fato de se trabalhar com imagens de textura mais “simples” não requer um cuidado adicional ou equipamentos de alta resolução para aquisição e tratamento das imagens, o que diminui ruídos causados pelo uso de filtros.

Tabela 2. Resultado sumarizado da contagem das aberturas esféricas da tela de uma peneira industrial.

Slice	Count	Total Area	Área Média	%Area	Perímetro	Esfericidade	Feret
Fig. 1	355	16.385.837	46.157	40.965	25.294	0.907	8.001

4. CONCLUSÕES

Os principais problemas encontrados foram no processo de aquisição da imagem. A iluminação do microscópio óptico, a resolução da câmera acoplada e os grãos com brilho vítreo e transparentes não permitem uma aquisição de imagem que diferencie de forma

eficiente o fundo utilizado e os grãos da amostra. Portanto, não é passível de comparação a análise de imagens para obtenção de grau de liberação através da escala de cinza de imagens adquiridas pelo método utilizando microscópio óptico e pelo método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O software ImageJ mostrou-se de fácil utilização e com ferramentas bastante úteis no processo de análise de imagem. O software é de domínio público, pode-se adicionar vários plugins ou até mesmo criá-los. Os tutoriais estão disponíveis no próprio site do desenvolvedor, portanto, o seu uso não fica restrito à profissionais da área de análise de imagem (AI).

A automatização do método de Gaudin garantiu bons resultados. A contagem dos grãos pelo software garantiu uma melhora na performance do analista. O software mostrou-se eficaz nas análises das imagens de telas de peneiras, pois são imagens de fácil aquisição por apresentarem uma seção mais polida, uma textura mais “simples” e maior contraste entre as aberturas e corpo da peneira.

Portanto, estudos adicionais nas técnicas de Análise de Imagem (AI) e melhorias na forma de aquisição de imagens pode melhorar significativamente as análises de grãos de apatita por software, tornando-se uma excelente alternativa de baixo custo para determinação de várias propriedades do material na caracterização mineral.

5. REFERÊNCIAS

DIAS, F. C., Uso do software ImageJ para análise quantitativa de microestruturas de materiais, Dissertação de Mestrado, INPE, 2008.

HANNICKEL et. al., ImageJ como ferramenta para medida da área de partículas de magnetita em três escalas manométricas, CBT, 2012.

ALBUQUERQUE, M. P., Processamento de Imagens: Métodos e Análises, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF/MCT.

RASBAND, W., ImageJ documentation. Disponível em: www.rsb.info.nih.gov, acesso em 01/04/2013.

IGATHINATHANE, C. et. al., Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ, Mississippi State University, 2008.

LUZ, A. B. et. al., Tratamento de minérios, 5ª ed., Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2010.

BAUERMANN, G., Contador Manual de Células, Disponível em: <http://www.imagesurvey.com.br/2010/09/contador-manual-de-celulas/>, acesso em 15/07/2013.

LOUREIRO, F. E. L., MONTE, M. B. M., NASCIMENTO, M., “Fosfato”, In: LUZ, A. B., LINS, F. F., Rochas e Minerais Industriais, Cap.7, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2005.