

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



Dissertação de Mestrado

“Ação de Campos Magnéticos em Alguns Sistemas Químicos e Biológicos”

Autor: Marco Antonio Barboza

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Gregori Faigle

Março de 2002

Agradecimentos

Primeiramente, ao meu orientador por propiciar o desenvolvimento do trabalho nesta área de pesquisa;

A meus pais pela dedicação, empenho e carinho em todo decorrer da vida.

À minha esposa, Ana Cláudia e a minha filha Miriam pelo amor, paciência e colaboração durante a realização deste trabalho;

A todos os amigos que de diversas maneiras colaboraram discutindo, ouvindo, incentivando, dando idéias e propondo desafios;

À MS Rosa Helena da FEAGRI pelas aulas e orientação no estudo de germinação.

À Maria Eugênia e a todos do grupo de pesquisa pelo companheirismo e apoio;

Em especial: ao Prof. Pedro L. O. Volpe, pela orientação em calorimetria, bem como a Denise pelas ajudas com o microcalorímetro. E ao Prof. Paulo José S. Moran, pela orientação nas reações Biológicas e ao Emerson, aluno de mestrado, pela colaboração;

Ao Edílson pelas investigações em química quântica;

À Dra. Anna Kosak-Romanach que gentilmente me enviou os seus trabalhos, pioneiros no Brasil, sobre estudos da influência de campos magnéticos sobre vegetais;

Ao meu primeiro mestre em Química prof. José Eduardo;

Aos professores responsáveis pela sala de calorimetria pela utilização da mesma;

Ao prof. Watson Loh pelo incentivo geral e pelo uso do tensiômetro; À profa. Inês Joekes pela utilização do infravermelho; Ao prof. Benedito C. Benedetti, por disponibilizar o uso das infraestruturas do laboratório de sementes na Faculdade de Engenharia Agrícola;

Em especial aos membros da banca por aceitarem o convite;

E a todos os professores que incentivaram e colaboraram à realização deste trabalho.

À dois artesões: o vidreiro Roberto do Instituto de Física e ao ourives Baeta.

Ao CNPq pela bolsa de estudos; Ao Instituto de Química pela infraestrutura;

À Supergauss pela doação dos ímãs e ao Antonio pelo empréstimo do gaussmeter;

A todos os funcionários das oficinas, em especial ao Mário da micromecânica pelo empenho e dedicação em fazer bem feito; A todos os técnicos de laboratório em especial à Claudia;

Acima de tudo à Deus, por todas as coisas.

Dedico este trabalho à Ana e à Miriam.....

Resumo

Ação de Campos Magnéticos em Alguns Sistemas Químicos e Biológicos

A água desionizada sofre alterações após sua exposição a campos magnéticos da ordem de 0,1 T. Estas alterações podem ser constatadas através das mudanças de propriedades físico-químicas da água, principalmente pelo aumento das intensidades de absorção do espectro de ultravioleta, e parecem estar relacionadas com a alteração da distribuição de tamanhos de clusters de água. Como conseqüências destas alterações, mudanças na germinação e desenvolvimento de sementes regadas com água exposta a campos magnéticos foram demonstradas, quando comparadas a um grupo de controle.

Também foi estudada experimentalmente a influência de diferentes intensidades de campos magnéticos (de 5, 21 e 30 mT) na cristalização de carbonato de cálcio. De maneira geral, o campo magnético provocou aumento na quantidade e diminuição do tamanho dos cristais formados. Evidências experimentais preliminares indicam também efeitos da ação de campos magnéticos em sistemas microbiológicos.

O presente trabalho expõe uma visão geral sobre a ação de campos magnéticos em alguns sistemas químicos e biológicos utilizando uma abordagem experimental particular para estudar estes fenômenos.

Abstract

Magnetic Field Action in Some Chemical and Biological Systems

Water samples seem to change their physico chemical properties after exposure to magnetic fields of intensities close to 0,1 T, specially the UV absorption intensities. These modifications in properties seem to be related to changes in the water clusters size distribution. In parallel, changes in the germination and development of seeds sopped with water previously exposed to magnetic fields was demonstrated, and compared to a control group.

The influence of different magnetic field intensities (5, 21 and 30 mT) on the crystallization of calcium carbonate was also studied. In brief, the magnetic field caused an increase in the number and a decrease in the size of crystals formed. Preliminary experimental evidences also indicate the influence of magnetic fields on microbiological systems.

The present work shows a general standpoint on the action of magnetic fields in some chemical and biological systems, using a particular experimental approach.

Sumula curricular

Bacharelado em Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1999.

Publicações relacionadas

“Evidências de Estruturação de Água em Soluções Diluídas de Cloreto de Magnésio”
Revista da Associação Médica Brasileira de Homeopatia
No prelo

“Formações de Agregados de Moléculas de Água em Soluções Diluídas”
25^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas , MG, 2002

“Alteração de Absorção de UV da Água Quando Exposta a Campos Magnéticos”
24^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 2001.

“Influência do Campo Magnético na Cristalização de Carbonato de Cálcio”
24^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas , MG, 2001.

“Modificações das Propriedades Físico-Químicas da Água Por Ação de Campos Magnéticos e sua Ação no Desenvolvimento de Vegetais”
52^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira Para o Progresso da Ciência - SBPC, UNB, Brasília, DF, 2000.

Preâmbulo

O enfoque central no desenvolvimento deste trabalho foi o de destacar e ressaltar a existência de alterações provocadas pela ação de campo magnético sobre diversos sistemas químicos e biológicos. Em particular, voltou-se a atenção para o estudo da germinação e desenvolvimento de vegetais tratados com água previamente exposta a ação do campo magnético e à caracterização das possíveis alterações sofridas nas propriedades físico-químicas desta água.

Optou-se por mostrar a abrangência do fenômeno em diversas áreas, em detrimento de se aprofundar em cada assunto especificamente. Então exploratoriamente, estudou-se alguns sistemas de cristalização de carbonato de cálcio e alguns sistemas microbiológicos.

Esta é uma área ainda pouco conhecida e estudada no meio científico. Por isso optou-se por fazer uma revisão bibliográfica mais detalhada sobre os trabalhos encontrados na literatura corrente. Desta forma passando-se rapidamente pela descoberta do campo magnético, pela natureza da água frente à vida, pela ação de campo magnético em sistemas químicos e biológicos e finalizando com alguns dos diversos modelos que se propõe a explicar as propriedades da água, empenhou-se por montar um cenário que situasse o leitor nas bases que fundamentam e alimentam os experimentos propostos neste trabalho.

Índice

Capítulo 1 – Objetivo	01
Capítulo 2 – Introdução	05
Capítulo 3 – Descrição experimental geral, materiais e métodos	29
3.1 Arranjos de campos magnéticos utilizados	35
3.2 Materiais	39
3.3 Métodos	41
Capítulo 4 – Alterações na germinação e desenvolvimento de vegetais provocadas pela ação do campo magnético na água de irrigação	45
4.1 Sistemas utilizados para germinação e desenvolvimento em campo	47
4.2 Sistemas utilizados para germinação e desenvolvimento em laboratório ...	49
4.3 Detalhamento experimental, resultados e discussão	54
4.4 Considerações gerais sobre os experimentos de germinação	87
Capítulo 5 – Caracterização físico-química da água tratada em campos magnéticos	89
5.1 Medidas físico-químicas	91
5.2 Espectroscopia na região do UV/Vis.....	97
Capítulo 6 – Evidências da ação de campos magnéticos em outros sistemas	109
6.1 Cristalização de carbonato de cálcio	111
6.2 Comportamento de alguns sistemas microbiológicos	126
Capítulo 7 – Conclusão	131
Referências bibliográficas	135

Capítulo 1:

Objetivo

O propósito deste trabalho é estudar alterações de comportamento e propriedades em sistemas aquosos pela aplicação de campo magnético e constatar estas alterações em diversos sistemas químicos e biológicos.

Capítulo 2:

Introdução

2.1 O magnetismo terrestre

Data de aproximadamente 200 a.C., na China, a primeira vez em que o homem constatou que a matéria possuía propriedades magnéticas, com a descoberta da “pedra-ímã” (*lodestone*), que apresentava a propriedade de atrair outras pedras iguais a ela e metais ferrosos. Logo se percebeu que uma agulha suspensa desta pedra sempre tendia a apontar para uma determinada região da terra: era a descoberta de que a Terra também apresentava propriedades magnéticas. Foi então conhecida na história a primeira bússola. Muitos anos depois, diversos povos fizeram a mesma descoberta em lugares diferentes e começaram a utilizar a bússola como instrumento auxiliar na locomoção pelo planeta, principalmente quando o Sol e as estrelas não estavam visíveis. A bússola foi uma das mais úteis descobertas feitas pelo homem e que permitiu, por exemplo, o desenvolvimento das navegações. [1, 2].

No mundo ocidental a bússola apareceu mais tarde, por volta do século XIII. Em 1269, Petrus Peregrinus descreveu pela primeira vez a idéia de meridianos magnéticos e pólos magnéticos, e o fato de que pólos iguais se repelem e diferentes se atraem. As medidas de declinação e de inclinação magnética do planeta foram apresentadas pela primeira vez por Georg Hartmann, respectivamente em 1510 e 1544, embora que estas grandezas já deveriam fazer parte do conhecimento dos grandes navegantes. Em 1600, William Gilbert sistematizou vários conceitos de campo magnético em um tratado sobre o assunto intitulado “*De Magnete*”, onde proclama “*magnus magnes epse est globus terrestris*” (a terra toda é um grande ímã), neste tratado mostra haver também uma separação entre os fenômenos elétricos e magnéticos [1, 2]. Muitas descobertas importantes ocorreram graças à descoberta do magnetismo: dentre elas pode-se citar o próprio eletromagnetismo, cujo papel foi magnífico para o desenvolvimento tecnológico atual. A primeira observação sobre alguma relação entre eletricidade e magnetismo foi relatada por Benjamin Franklin, em 1756, que observou que barras de ferro se magnetizavam devido a descargas elétricas, mas foi Oersted quem começou a sistematizar o fenômeno e iniciou vários estudos relacionados ao eletromagnetismo na mesma época. Pouco depois, em 1838, Carl Friederich Gauss propôs o primeiro modelo matemático que sistematizou as medidas de campo magnético terrestre feitas até a época [1]. Michael Faraday fez diversos estudos e revisões sobre a interação do magnetismo com eletricidade e com a luz. Faraday, diferentemente dos seus contemporâneos, iniciou o estudo do comportamento das substâncias não-

ferromagnéticas frente a um campo magnético aplicado e desenvolveu as maneiras de se fazer medidas sistemáticas que quantificassem e classificassem este comportamento. Surgiu então, o conceito de diamagnetismo e paramagnetismo das substâncias [3].

Enfim, a história do magnetismo é ampla e repleta de vários personagens e descobertas importantes, relacionadas na sua maioria com a ação do campo magnético sobre materiais ferromagnéticos e partículas carregadas. Com exceção das medidas de susceptibilidade magnética dos materiais, da concepção filosófica de Faraday sobre o assunto [3], e das descobertas atuais sobre supercondutividade e materiais supermagnéticos, historicamente tem se dado menor importância às propriedades diamagnéticas e paramagnéticas das substâncias. Uma das propostas do presente estudo é demonstrar a ação do campo magnético em sistemas predominantemente aquosos, uma vez que esta ação não é conhecida classicamente. No entanto, no último século vários autores têm relatado diversos fenômenos que pressupõe, que a ação de campos magnéticos sobre a água, pode alterar suas propriedades físico-químicas e biológicas.

Quando se fala da possível ação do campo magnético sobre a água, não se pode ignorar o fato de que tudo que se encontra na superfície da Terra está exposto naturalmente a um campo elétrico e a um campo magnético gerados pelo próprio planeta [2]. O campo elétrico varia conforme a distância da superfície terrestre [4], as condições atmosféricas existentes e outros fatores [2]. O campo magnético terrestre¹ é de baixíssima intensidade, da ordem de 50 μT . Sua intensidade, direção e sentido variam conforme a localização no globo, ou pontualmente, por oscilações menores com certa periodicidade. Existem oscilações seculares, anuais, mensais, diárias e horárias; a sua intensidade é proporcional à periodicidade de sua ocorrência [1, 2]. O mapeamento e estudo destes campos começaram a ser formalizados no século XIX e vêm se aprimorando até os dias de hoje [1, 2, 5]. Atualmente, mais de 200 estações de medidas geomagnéticas estão instaladas em todo o planeta [1, 5]. Os dados obtidos por elas são compilados e modelizados matematicamente a cada cinco anos, possibilitando uma visão real do mapa geomagnético atual e de épocas anteriores [5], Figuras 1 e 2.

¹ 1Tesla = $10^6 \mu\text{T}$ = 10^9nT = 10^4 gauss.

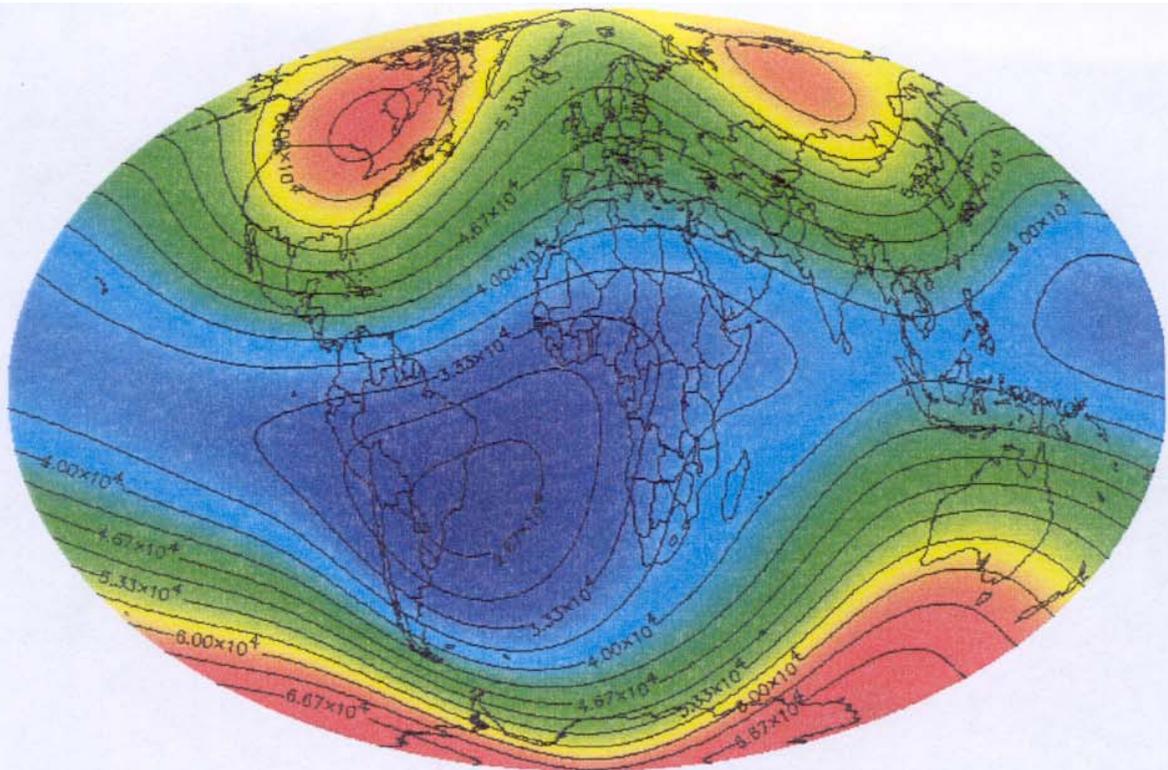


Figura 1: Mapa geomagnético da terra na época de 1900, feito pelo modelo [5] IGRF (International Geomagnetic References). Domínios equipotenciais de campo magnético total em nanoTesla.

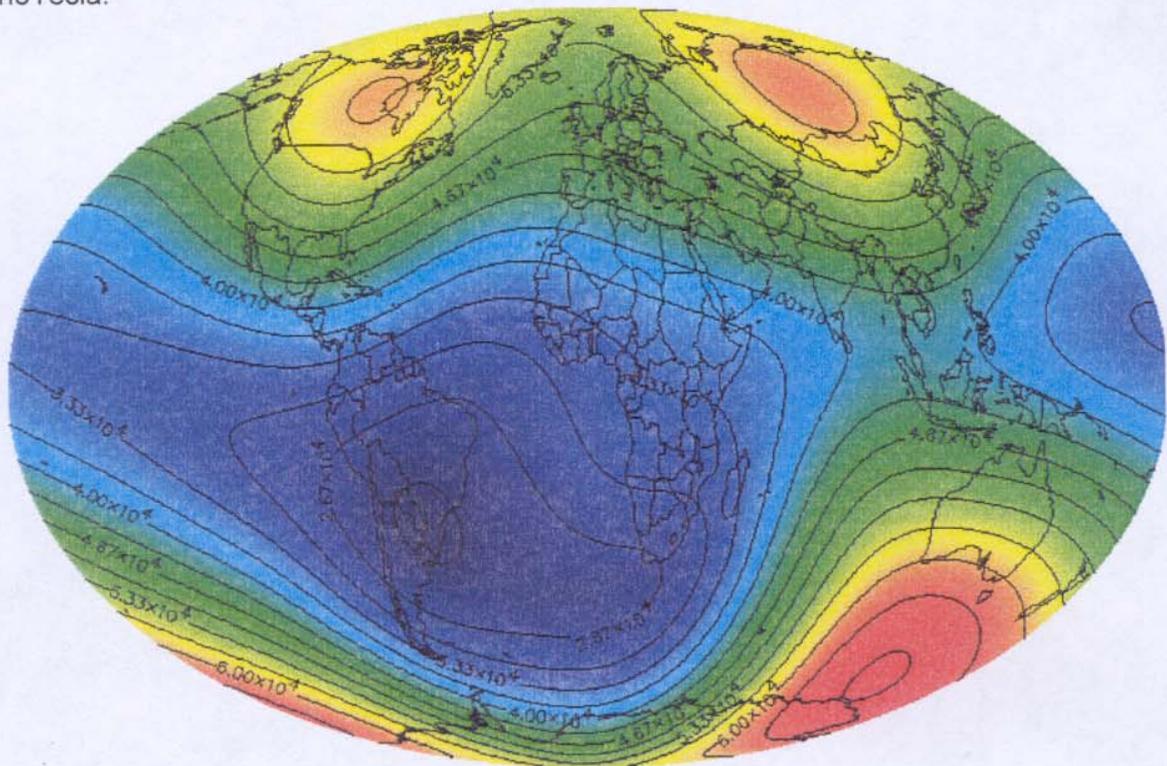


Figura 2: Mapa geomagnético da terra na época de 2000, feito pelo modelo [5] IGRF (International Geomagnetic References). Domínios equipotenciais de campo magnético total em nanoTesla.

No entanto, ainda pouco se sabe sobre a influência dos campos elétricos e magnéticos nos organismos vivos. Principalmente na última década, vários trabalhos têm mostrado que alguns animais se orientam pelo gradiente de campo magnético terrestre em sua locomoção [6]. Estudos destes fenômenos têm sido feitos em laboratório [7-9] e seu mecanismo ainda não está completamente elucidado. Parte destes mecanismos passa por partículas magnéticas encontradas nestes animais [10,11], outra parte por reações fotoquímicas complexas que sofreriam a ação das variações de campo terrestre [12].

No intuito de entender melhor os mecanismos que estariam ligados com a orientação de animais devido ao gradiente de campo magnético terrestre, diversos autores reuniram evidências da observação do fenômeno e iniciaram um estudo sobre algumas reações fotoquímicas ligadas a processos bioquímicos, realizadas sob a ação de campos magnéticos de intensidade variada, utilizando para isso baixa intensidade de campo, de 0,1 a 100 mT. A conclusão encontrada é que algumas reações fotoquímicas têm seu rendimento quântico relacionado com a intensidade de campo magnético aplicado [13].

2.2 Água: a base da vida

A água é a base da vida do planeta e se encontra em todo ser vivo que nele habita. Por isso tem singular importância e certamente papéis na natureza, ainda desconhecidos. É uma das substâncias mais abundantes na crosta [14] e representa cerca de 70 % da constituição dos seres vivos. Todas as reações bioquímicas no nível celular acontecem em meio aquoso [15] e até o momento não se encontrou outra substância que pudesse substituí-la neste papel. Os componentes macromoleculares das células (proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos) adquirem suas formas complexas em resposta química ao contato com água. Na maioria das células a água é a substância mais abundante: de 60 a 90% da massa celular é constituída por água. As poucas exceções nos organismos vivos onde a água não é a substância mais abundante são os esporos de fungos e as sementes; estes se encontram em estado de dormência, até que a água venha hidratá-los e despertá-los para continuarem o ciclo da vida [15].

Muitas de suas propriedades físico-químicas ainda não têm uma boa explicação, pois comparando a molécula de água com outras semelhantes a ela, percebe-se enorme discrepância nas propriedades esperadas para ela [16]. Segundo Chaplin [17], são 37 as propriedades da água que não conseguem ser explicadas simplesmente pela sua natureza molecular. Como exemplos: a densidade, os pontos de fusão e de ebulição da água são muito maiores em relação a outras substâncias, cujas moléculas têm massas molares maiores que a da água, como os ácidos sulfídrico, fluorídrico e clorídrico que, aliás, são gases à temperatura ambiente [18], conforme a Tabela 1. Mesmo se a água for comparada às substâncias isoeletrônicas a ela, nota-se diferença significativa no comportamento do ponto de fusão, ebulição e entalpia de vaporização [19]. Mesmo dentre as substâncias que fazem ligação de hidrogênio, a água se destaca em relação às propriedades físico-químicas que exhibe.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas de algumas substâncias de natureza química semelhante à da água.

Substância	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Densidade* (g.cm ⁻³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
H ₂ O	18,02	1,00	0,0	100,0
H ₂ S	34,03	1,41.10 ⁻³	-85,5	-59,6
HCl	36,46	1,51.10 ⁻³	-83,4	20,0
HF	20,01	8,30.10 ⁻³	-114,2	-85,0

* 20 ° C; 1 atm

A densidade em função da temperatura também varia de forma anormal: a densidade da água aumenta com a diminuição da temperatura até chegar ao máximo em 4 °C, depois começa a diminuir de novo até que se solidifica em 0 °C e continua a diminuir [19]; a temperatura de congelamento da água também consegue ser ultrapassada facilmente, mantendo-a ainda no estado líquido. A literatura [20] registra metaestabilidades da água até -123 °C. Temperaturas em torno de -10 °C podem ser

atingidas facilmente¹, para água ainda no estado líquido, utilizando-se um simples aparelho de DSC (Differential Scanning Calorimetry) com uma taxa de resfriamento em torno de 3 °C/min.; é óbvio que a água a esta temperatura é metaestável e qualquer perturbação que o sistema sofrer ela se solidifica instantaneamente. Como estas, muitas outras propriedades anômalas poderiam ser citadas, as quais já fazem parte da discussão científica a muito tempo [14, 16].

As propriedades anômalas da água só podem ser explicadas quando se admite que as interações intermoleculares de curto e de longo alcance têm crucial importância, e que há uma certa organização molecular mesmo no estado líquido [14, 21, 22].

Na tentativa de entender melhor o comportamento da água, surgiram naturalmente as teorias e os modelos para tentar propor uma explicação para o observado. Dentre estes as “pontes de hidrogênio” [19] (hoje chamadas ligações de hidrogênio), serviram de base para se começar a entender o comportamento inesperado da água.

No decorrer do século passado, surgiram diversos modelos de organização da água na fase líquida. Dentre estes, o modelo de Pople [23] que trata a água como uma rede contínua de moléculas interassociadas e o modelo de Frank e Wen [24], como misturas de oligômeros de tamanhos variados que se interconvertem com tempo de meia-vida da ordem de 10^{-10} s, são pilares importantes, cujos fundamentos puderam sugerir explicações para as propriedades físico-químicas da água. Alguns modelos que se propõe explicar a água líquida serão mais bem discutidas no capítulo 2.5.

Em relação ao campo magnético, a água apresenta propriedades diamagnéticas, que são explicadas pela sua configuração eletrônica, por apresentar todos os elétrons emparelhados. A susceptibilidade magnética (χ) é uma grandeza adimensional no Sistema Internacional, e diz respeito ao comportamento de uma substância frente ao campo magnético, Equação 1. Quando o valor de χ é negativo, a substância tende a ser repelida pelo campo (diamagnética) e, quando o valor é positivo, tende a ser atraída

¹ Em experimentos no laboratório verificou-se que a metaestabilidade da água, em relação ao seu ponto de congelamento, era costumeiramente observada em experimentos realizados no equipamento de DSC (TA instruments, 2910).

pelo campo (paramagnética¹). No caso da água, o valor de χ a 298 K, no SI, é igual a $-9,035 \cdot 10^{-6}$ [18].

equação 1:
$$M = \chi \cdot H$$

onde, M é o vetor magnetização; H é a intensidade de campo magnético.

Em sendo a água diamagnética, é conhecido também que esta repele as linhas de força de um campo magnético. Ou ainda, como consequência esta tende a ser repelida por um campo magnético. Ao se aproximar uma substância diamagnética de um campo magnético, este provocará, pela lei de indução, correntes elétricas, que pela lei de Lenz aparecerão no sentido de formar um campo magnético que irá se opor ao aumento do campo aplicado [4]. Portanto, a substância será repelida pelo campo; o mesmo acontecerá em relação a água, porém essa ação não pode ser observada visualmente com campos baixos.

O efeito do diamagnetismo da água foi ressaltado por Hirota *et al.* [26] que, em 1995, aproximou um campo magnético de 10T da superfície da água desionizada contida em um recipiente, e verificou um abaixamento de 38,9 mm da superfície da água. Segundo o autor, foi a primeira demonstração sistemática de como uma superfície de um líquido pode subir, ou descer, frente a um campo magnético aplicado sobre ela, dependendo do sinal de sua susceptibilidade magnética (χ). Em 1998 o mesmo autor mostrou a levitação da água sobre um campo magnético devido ao mesmo efeito [27] e demonstrou ainda, em outro artigo [28], diversas propriedades macrofísicas da água e de outras substâncias devido à ação de campo magnético, utilizando para isto o princípio de Arquimedes, que leva em conta a diferença de suscetibilidade magnética e densidade das substâncias associadas frente a um campo magnético, como por exemplo, água e oxigênio dissolvido.

Alguns experimentos têm mostrado que a água sofre algum tipo de alteração quando exposta a diferentes campos elétricos e, principalmente, magnéticos. Recentemente Zhou *et al.* [29], utilizando método de Monte Carlo fizeram uma simulação da exposição da água frente a diferentes intensidades de campos magnéticos, levando em conta o potencial de Lenard–Jones e as interações de momento magnético das moléculas, considerando seu diamagnetismo e o campo

¹ Na classe das substâncias que são atraídas pelo campo incluem-se também, as substâncias ferromagnéticas, que tem a característica de se manter parcialmente magnetizadas mesmo após removido o campo magnético aplicado. No caso destas substâncias χ é uma função não linear e depende da natureza do material.

magnético aplicado. Como conclusão encontra que a água exposta ao campo magnético sofreria alterações em algumas de suas propriedades termodinâmicas e na função de distribuição radial. (Este assunto será retomado em 2.5).

Estas alterações podem ser evidenciadas na prática nas propriedades físico-químicas e na atividade biológica da água após a exposição a certos arranjos de campos magnéticos. Este fenômeno tem sido relatado em uma variedade de revistas científicas correntes, e tem adquirido relevância na comunidade científica, principalmente por suas aplicações e possibilidades tecnológicas nos mais diversos setores da sociedade, seja na melhoria agropecuária, na área médica, no tratamento de efluentes industriais e esgotos, no controle do crescimento da população de microorganismos ou nos mais diversos ramos da química onde a água é uma substância presente. O número de artigos e patentes encontrados sobre este assunto tem aumentado rapidamente com o tempo. Alguns dos principais argumentos teóricos e tecnológicos estão escritos em russo, pois a antiga União Soviética parece ser quem mais dominava o assunto [30, 31]. Algumas das publicações de expressiva relevância da área serão citadas a seguir.

As alterações sofridas pela água depois de exposta a arranjos de campos magnéticos, as quais irão ser apresentadas e discutidas neste trabalho, não decorrem de uma magnetização e sim da capacidade do campo magnético de promover alterações de alguma natureza na água no estado líquido. Por isso, os termos “água magnetizada” ou água “imantada”, utilizados sem nenhuma ressalva na literatura informal e comercial, não estão corretos e muitas vezes impedem a possibilidade de uma discussão científica do fenômeno.

2.3 Alterações de propriedades químicas devidas à ação de campo magnético

Na química, os principais efeitos observados devidos à ação de campos magnéticos são: alterações dos pontos de fusão de soluções aquosas [32, 33] e de congelamento da água desionizada [34]; alteração de entalpias de solução [35]; aumento na absorção e adsorção de água em sólidos [36]; alteração na concentração micelar crítica de solução aquosa de SDS [37]; aumento na condutividade elétrica e pressão de vapor da água pura [38]; aumento [39] e diminuição [40, 41] da solubilidade

de sais (dependendo da intensidade de campo aplicada); abrandamento de águas duras [31, 39, 42-47]; alterações no crescimento de cristais [31, 39-48], bem como nos hábitos formados [45-47]; mudanças no espectro de absorção de ultravioleta [43, 49-52]; aumento de absorção no infravermelho [38].

O efeito da ação de campos magnéticos sobre a solubilidade de sais em soluções aquosas é o mais estudado e aplicado comercialmente até o momento, devido à atraente proposta de se resolver ou pelo menos minimizar os problemas gerados pela incrustação de minerais em processos industriais [46]. Existem grandes centros de pesquisa trabalhando com enfoque especial nestas questões [53, 54].

Do ponto de vista econômico, o problema da incrustação é um dos mais dispendiosos para a indústria mundial. Só a Grã-Bretanha gasta com isso cerca de 1,5 bilhões de dólares por ano. A incrustação se deve principalmente à precipitação de sais pouco solúveis, que se aderem nas superfícies de tubulações, caldeiras e outros aparatos industriais. Na maioria das vezes, a precipitação ocorre devido a mudanças de temperatura ou pH, e está relacionada diretamente com a solubilidade dos sais. A solubilidade do carbonato de cálcio diminui com o aumento da temperatura, o que torna as caldeiras e tubulações de condução de água aquecida altamente suscetíveis ao depósito dos cristais formados pela precipitação majoritária de calcita e aragonita (formas cristalinas de CaCO_3). O problema não se limita apenas ao entupimento das tubulações e válvulas, mas abrange também, acentuada diminuição da condutividade térmica (uma camada de 25 mm de CaCO_3 é suficiente para diminuir em 95% a condutividade térmica de um trocador de calor). Outros compostos que também são responsáveis pelo problema da incrustação em menor escala são: sulfato de cálcio, sulfato de bário, fosfato de cálcio, hidróxido de magnésio, fosfato de zinco, sílica e hidróxidos de ferro [46].

Enfim, o fato de que um simples e barato tratamento físico poderia resolver este problema tem levado muitas empresas a testar os equipamentos baseados em dispositivos magnéticos com efeito antiincrustante. O oportunismo comercial naturalmente propicia o surgimento de empresas que não dominam bem a tecnologia e se propõem a aplicá-la, o que gerou um ceticismo e descrença em relação a esta proposta tecnológica conhecida desde 1890 e retomada em 1953 por Vermeiren (que foi quem primeiro patenteou [55] este processo) [31].

A antiga União Soviética dominava a tecnologia com aplicações e embasamentos tecnológicos comprovados [31]. Por exemplo, uma das empresas que forneciam dispositivos magnéticos antiincrustante para empresas como a TELESP e Lanifício do Vale do Paraíba, trouxe a tecnologia da União Soviética para o Brasil em 1955 [56]. Apenas Klassem, em 1982 [43], resumiu em um único livro (em russo e não disponível comercialmente), dois mil relatórios sobre o efeito da água e soluções aquosas frente ao campo magnético, dentre eles trabalhos experimentais que relacionam o efeito com: condutividade elétrica, constante dielétrica, refração óptica, densidade, viscosidade, tensão superficial, permissividade e susceptibilidade magnética, espectros de absorção de infravermelho e ultravioleta. O mesmo acontece com Cuba, que tem se interessado por estes fenômenos a fim de torná-los tecnologias aplicadas na indústria nacional. Cuba fundou em 1992, na Universidade de Oriente, o Centro Nacional de Tecnologia Aplicada, cuja proposta é fazer pesquisas básicas e principalmente viabilizar a utilização de campos magnéticos em diversos sistemas de engenharia química aplicada à indústria nacional [54]. Diversos estudos de otimização dos parâmetros de solubilidade de sais frente a campos magnéticos têm sido realizados com sucesso neste centro, demonstrando a dependência de um campo magnético aplicado frente à solubilidade de sais e condutividade elétrica [54].

No Brasil, o único dado sobre pesquisas a respeito é do IPT. Marco Giuliet avaliou o uso de dispositivos magnéticos sobre a cristalização e solubilidade de sais e foi verificado que o campo magnético poderia alterar a forma de cristalização do carbonato de cálcio [57].

Também funcionou no Brasil, de 1955 a 1976, a empresa Catalit Comércio de Equipamentos Catalíticos Ltda, na cidade de São Paulo, que comercializou dispositivos magnéticos antiincrustação para diversas empresas na época. Em 1968 fez um estudo sobre o efeito deste dispositivo magnético no tratamento de água municipal da cidade de Piracicaba, SP, e obteve inesperadamente como conclusão a diminuição de 50 % da incidência registrada de problemas gastrintestinais. Esta empresa obteve ainda, licença para funcionar no território nacional durante este período como empresa fabricante de medicamentos, obteve laudos do Instituto Adolfo Lutz condizentes com a veracidade de suas propostas comerciais. Esta empresa reabriu em 1997 no Estados Unidos e é uma das maiores empresas de sua área. (Os dados relativos a estes fatos foram

encontrados em [56] e se sustentam pelas cópias de laudos e certificados originais disponíveis em formato PDF na Internet).

Muitos dos artigos encontrados na literatura e que propõe mostrar a evidência da ação de campos magnéticos em diversas áreas, às vezes, omitem detalhes experimentais importantes que impossibilitam ao leitor repetir e comprovar o efeito reportado. Como o embasamento teórico que propõe explicar o fenômeno ainda é novo e as variáveis que influenciam o sistema ainda são desconhecidas pela maioria dos autores no mundo ocidental, as oscilações estatísticas da eficácia do processo de tratamento da água verificadas na prática são grandes, por isso as críticas e ceticismo em relação ao assunto.

No entanto, recentemente muitos trabalhos críticos têm discutido e estudado os parâmetros envolvidos no funcionamento dos sistemas antiincrustação baseados em dispositivos magnéticos e o tema tem sido discutido como um fenômeno a ser estudado pela comunidade científica [46, 58]. Ainda assim, muitas críticas infundadas têm sido feitas em relação ao assunto por falta de conhecimento dos parâmetros envolvidos. Este é o caso de Gehr *et al.* [40], que afirmam categoricamente que os dispositivos antiincrustação não funcionam porque, segundo o experimento por eles realizados, a solubilidade de CaSO_4 diminui ao invés de aumentar, como propõem alguns autores, quando a água é exposta a dispositivos magnéticos. No entanto, o experimento realizado por Gehr *et al.* utiliza um campo magnético pelo menos 10 vezes mais intenso do que os utilizado normalmente pelos dispositivos antiincrustação, além de desconsiderar os parâmetros hidrodinâmicos dos sistemas criticados.

Gehr *et al.* [40] verificaram a redução de minerais solúveis e do potencial zeta de uma solução aquosa saturada de sulfato de cálcio devido ao uso de campos magnéticos de alta intensidade (o núcleo de um aparelho de RMN, 4,75 T). Também utilizando campo alto (18,6 T), Dalas e Koutsoukos [41] verificaram o aumento da velocidade de cristalização do carbonato de cálcio a partir de uma solução supersaturada do mesmo.

Vários autores, utilizando campos magnéticos sempre inferiores a 0,5 T, têm mostrado o efeito de abrandamento da dureza da água após o tratamento em campos magnéticos [31, 39, 42-47].

Em 1995, Baker e Judd [46] publicaram uma revisão sobre o uso de dispositivos magnéticos no abrandamento de água pesada e formação de incrustações e chegaram

às seguintes conclusões: realmente há um efeito positivo no que diz respeito ao abrandamento de águas pesadas e a formação de incrustações. Eles reúnem evidências que permitem concluir que os efeitos não são simplesmente casuais, como sugerem alguns autores, e que o resultado obtido depende, sobretudo, do arranjo experimental, da orientação do campo magnético, de sua intensidade, do tempo de exposição ao campo, da temperatura e do tipo de fluxo (laminar ou turbulento) da água pelo dispositivo magnético. Segundo Baker e Judd [46], a falta de aceitabilidade destes fenômenos é devida à ausência de um modelo que explique como estes processos funcionam. Afirmam que os experimentos realizados, com os parâmetros citados estritamente controlados, certamente têm resultados sem ambigüidades. Concordantemente, Kochmarsky [58] elucidou teoricamente o efeito antiincrustação citado e deduz os parâmetros experimentais dentro dos quais os sistemas antiincrustação funcionariam bem.

Portanto, contrariamente às idéias de muitos, como por exemplo, as de Gehr *et al.*, não basta expor a solução estudada sem critérios a qualquer tipo de campo magnético. São necessários o estudo e otimização dos sistemas.

Em relação às outras propriedades físico-químicas citadas, Fujiwara e Nishimoto [32, 33] verificaram abaixamento no ponto de fusão de soluções de cloreto de sódio, contendo oxigênio dissolvido, (solução fisiológica), devido à influência de campos magnéticos, e também mostraram [33] que a utilização de campo magnético pode ajudar na diferenciação de isômeros enantioméricos de aminoácidos em soluções de cloreto de potássio. Zhao *et al.* [35] verificaram a mudança na entalpia de solução aquosa de cloreto de potássio, após 4 horas da exposição desta solução a um campo magnético de 0,8 T.

Aleksandrov *et al.* [34] demonstraram experimentalmente utilizando análise térmica (DSC), que o comportamento da solidificação da água destilada se alterava proporcionalmente à aplicação de um campo magnético externo. Na ausência de campo magnético, a água apresentava temperatura crítica de supercongelamento média de $-7,6$ °C e quando se aplicava campo magnético a temperatura de supercongelamento se aproximava a 0 °C até atingir este valor quando se aplicava campos magnéticos com intensidades iguais ou maiores a 0,5 T.

Katsuki *et al.* [59] verificaram que altos campos magnéticos influenciavam o crescimento dos cristais de benzofenona; Ozeki *et al.* [36] mostraram que campos

magnéticos podem influenciar a absorção e adsorção de água em sólidos; Porto e Faigle [38, 60] mostraram a diminuição da tensão superficial, aumento da condutividade elétrica e aumento da pressão de vapor da água desionizada, após submetida a um certo arranjo de campo magnético. Verificaram também mudança na intensidade da banda de estiramento de OH na faixa entre 3000 a 3500 cm^{-1} , no infravermelho utilizando técnica de ATR, e alterações nas propriedades biológicas desta água e correlacionaram algumas das mudanças físicas com as biológicas.

Há pelo menos 167 patentes do assunto envolvendo água magnetizada (maneira errônea com que tem se denominado este tipo de tratamento de água encontrado na literatura de patentes). Há ainda artigos em chinês, russo e japonês que mostram mais alterações principalmente na última década, porém sem tradução [61].

2.4 Alterações de propriedades biológicas devidas à ação do campo magnético

Nas áreas biológica e agropecuária os efeitos observados pela ação de campos elétricos e magnéticos são bem diversificados: alterações no índice de gordura do leite e no nível de progesterona no sangue de bovinos [62], aceleração e retardamento na germinação de vegetais [63-65], aumento de produtividade agrícola em diversos países do oriente [47, 66], elevação no teor de açúcar de melões [67] e aumento de 25 % na permeação de água pelo solo [47], aumento no ganho de massa dos filhotes [66] de: cabras, ovelhas, galinhas, gansos e perus; alterações no crescimento de populações de leveduras [30] e inibição no crescimento de alguns tipos de fungos [68], além de diferenças degenerativas nas células hepáticas do peixe-gato [69].

Sidaway [63] mostrou alguns experimentos, com base estatística, onde a germinação de certas sementes pode ser acelerada e de outras retardada pelo efeito do campo elétrico aplicado a estas. Murr [64] também relatou evidências concordantes com Sidaway; Burchard [66] *et al.* acompanharam a variação de diversos indicadores do estado de saúde e desenvolvimento de bovinos expostos a um campo magnético de baixíssima intensidade (2 μT) e a um campo elétrico de baixa frequência, simulando uma linha de transmissão de eletricidade no Canadá, e perceberam que estes campos afetaram significativamente o índice de gordura do leite produzido e o nível de

progesterona no sangue, e que diversos outros fatores bioquímicos examinados não apresentaram mudanças.

Lin e Yotvat [66] expuseram água que seria utilizada na irrigação e para o consumo de animais a um campo magnético controlado e verificaram um aumento na produção de melões e no teor de açúcar das frutas. Notaram também que bezerros que ingeriram essa água apresentaram 12% de aumento em seu crescimento. Trataram também cabras, ovelhas, galinhas, gansos e perus, obtendo em todos os casos aumento no ganho de massa dos filhotes.

Bogatin [47] em 1999 estudou algumas mudanças constatadas na água de irrigação quando tratadas pelo equipamento comercial *Magnalawn 2000* e outros tipos. Realizou diversos testes de plantio em campo com áreas sempre superiores a 2 Km² em diversos países da Europa Oriental. Foram verificados aumentos de permeação da água nestes solos e uma conseqüente economia de 25 % na água utilizada. Constatou-se também que em solo alcalino este efeito é mais pronunciado, sendo que nestes a concentração de carbonatos aumenta e a alcalinidade diminui. Em outro experimento que foi conduzido na Rússia, em área de 100 Km², 20 tipos de grãos e melões foram plantados e irrigados por este sistema. Como resultado obteve-se uma elevação de 15 % na produtividade e um aumentando na qualidade dos produtos. Segundo o autor, resultados semelhantes também foram obtidos na Espanha, Bulgária, Eslováquia, Romênia e Israel. Em laboratório ele obteve, também com o mesmo sistema, modificações no crescimento de cristais de carbonato de cálcio, e favorecimento de formação de aragonita em detrimento da formação de calcita.

Garg *et al.* [69] relacionaram os efeitos causados pela água após exposição a diferentes períodos e pólos magnéticos, como a duplicação e crescimento das células hepáticas do peixe gato. Verificou diferenças degenerativas nestas células e correlacionou tais diferenças com o tipo de tratamento magnético empregado. Rai [68] também avaliou o efeito da água tratada em diferentes períodos de exposição e pólos magnéticos na germinação de 8 tipos de fungos e notou que todos os tipos de fungos foram inibidos pela maioria dos tratamentos. Mostraram também, que a água, depois de exposta ao tratamento magnético empregado por ele mantém-se estável apresentando suas propriedades biológicas e físico-químicas alteradas durante pelo menos algumas horas depois de sair do campo [51, 68].

Moon e Chung [65], em 2000, fizeram experimentos para avaliar a influência de campos magnéticos e elétricos na germinação de sementes de tomate (*Lycopersicon esculentum* L.). Utilizaram campos alternados com frequência de 50 Hz e realizaram experimentos distintos para campo elétrico na faixa entre 4 e 12 kV.cm⁻¹ e magnético na faixa entre 0,3 a 100 mT. O tempo de exposição a estes campos também foi estudado pelos autores, variando de 10 a 60 segundos. A conclusão geral encontrada é que tanto o campo magnético quanto o elétrico influenciam de forma a antecipar a germinação destas sementes, e aumentar em até 100% o número de sementes germinadas. Se a germinação é avaliada em tempos de exposição menores, as diferenças entre o grupo exposto e não exposto ao campo se acentuam. Os autores ainda relatam que o mesmo comportamento não é notado quando se utilizam sementes de arroz, soja e *red pepper*.

Goldsworthy *et al.*, em 1999 [30], também realizaram experimentos com campos magnéticos alternados, utilizando água tratada em um equipamento comercializado como antiincrustante e testaram sua influência no crescimento e na inibição do crescimento de culturas de *Saccharomyces cerevisiae*. Os resultados obtidos por eles após avaliação estatística mostraram que o simples tratamento magnético da água utilizada na cultura de *Saccharomyces cerevisiae* pode aumentar ou inibir o crescimento das leveduras, dependendo da diluição utilizada (de água tratada em água não tratada). A água tratada sem diluição inibiu o crescimento da cultura, a diluição de 1:1 aumentou em 60 % o crescimento, e diluições maiores, até um limite de 1:4, também aumentaram o crescimento em proporções inversas às diluições. Os autores atribuíram o efeito observado a uma possível interação da água magneticamente condicionada com o cálcio estrutural da membrana celular. A água "fortemente condicionada" (sem diluição) provocaria a diluição excessiva do cálcio presente na membrana celular provocando-lhe danos, que prejudicariam o metabolismo celular, inibindo a cultura. No caso da água "fracamente condicionada" (diluições), esta provocaria uma baixa dissolução do cálcio estrutural da membrana, provocando um aumento de permeabilidade destes íons para o interior da célula, ativando a "cascata de sinalização de cálcio" e promovendo, assim, o crescimento celular. Os argumentos utilizados por Goldsworthy *et al.* para explicar o aumento da dissolução de cálcio em meio aquoso têm suporte em evidências experimentais de diversos autores, muitas delas resumidas na revisão feita por Judd [46], e do ponto de vista teórico o autor se baseia nas conclusões teóricas de Gamayunov [70] e Kochmarsky [58].

Ainda nos dias de hoje, não há uma teoria que explique bem o mecanismo de ação de águas tratadas por campos magnéticos em sistemas biológicos, e nem que elucide claramente as modificações físico-químicas que estas apresentam.

2.5 Modelos de água líquida

Pela própria necessidade de se entender melhor o comportamento e as propriedades da água, seja de natureza química, física ou biológica, o homem vem desde tempos remotos criando modelos e teorias que possibilitem a melhor compreensão da água. O desenvolvimento da própria ciência química está intimamente ligado com a compreensão das propriedades da água.

Nos tempos atuais (séculos XX e XXI), inúmeros autores têm sugerido modelos para explicar o comportamento e as propriedades anômalas da água em relação a substâncias quimicamente semelhantes a ela [14, 16, 22].

As dificuldades para se compreender o comportamento da água estão quase sempre associadas às ambigüidades existentes nos modelos clássicos para líquidos. Como se sabe, os modelos que procuram descrever o comportamento gasoso geral consideram que não há estruturas formadas pelas moléculas do gás. Por outro lado, no caso dos sólidos, as moléculas são consideradas como pertencentes a uma estrutura rígida, dentro de uma série periódica.

Entre estas duas situações extremas está o caso dos líquidos e em particular da água líquida, onde diversos modelos propõem a existência de "estruturas locais", historicamente a proposta de uma "estrutura para água" tem suas raízes em 1892, quando o próprio Roentgen [71] publicou os primeiros resultados relacionando os dados obtidos a partir do raio-X da água líquida com a possível existência de estruturação neste líquido. Sugeriu ainda uma explicação para o comportamento da densidade em função da temperatura, e tentou explicar o motivo do máximo desta função ser a 4 °C acima do ponto de fusão, tendo como base a "estrutura presente na água líquida" [71].

Informações a respeito da organização da água no estado líquido podem ser obtidas utilizando-se técnicas de espalhamento de raio-X ou de nêutrons [72, 16].

Diversos autores, posteriormente a Roentgen, continuaram a estudar teórica e experimentalmente os espalhamentos de raios-X da água e de soluções aquosas. Dentre eles se destacam o famoso trabalho de Bernal e Fowler [73] que, em 1933,

baseados nos próprios dados de raio-X e suportados nos espectros de deslocamento Raman e infravermelho obtidos por Mecke e Bauman [74], propuseram um modelo de estrutura interna de água. Mostraram que este modelo seria conveniente para explicar: a estrutura cristalina do gelo, o espalhamento de raio-X da água, a energia interna da água e do gelo, o grau de hidratação dos íons em água, a entalpia de dissolução dos íons e a mobilidade dos íons hidrogênio e hidroxila em água. Além disso, ofereciam explicações para: a função densidade, $d(T)$; as altas constantes dielétricas do gelo e da água e sua variação com a temperatura; a viscosidade de soluções iônicas diluídas e de ácidos concentrados [73]. O modelo proposto por Bernal e Fowler postulava que na água líquida havia três diferentes arranjos intermoleculares que dependiam da temperatura assumida pela água de maneira análoga aos assumidos pelos sistemas cristalinos.

Inúmeros autores trabalharam na obtenção de dados de espalhamento de raios-X (como exemplo [75]) e de nêutrons (como exemplo [76]), obtendo funções de distribuição radiais para a água, que possibilitam inferir as distâncias interatômicas entre as moléculas de água, e assim propor modelos que expliquem a “organização da água” e verifiquem sua adequação a estas funções determinadas experimentalmente. Existem várias discussões em torno da obtenção das funções de distribuição radial e algumas discrepâncias entre os diversos dados experimentais disponíveis na literatura. Sorenson *et al.* [72], em 2000, publicaram uma revisão sobre essas técnicas apontando os acertos e erros nas atribuições. Este autor também obtém dados de espalhamento de raios-X utilizando um feixe muito potente (*Advanced Light Source – Berkeley National Laboratory*) que permite obter dados mais precisos de raios-X [72, 77].

Dos diversos modelos teóricos que surgiram até os dias de hoje, dois são os principais, dos quais, muitos outros derivam ou estão englobados. Um é o modelo de redes contínuas distorcidas de moléculas de água de 1951, proposto por Pople [23], (que depois em 1998 ganharia o prêmio Nobel pelas contribuições no avanço da química quântica computacional [78]), outro é o modelo de *clusters* proposto por Frank e Wen em 1958 [24].

O modelo de Pople considera a água como sendo uma rede tridimensional, flexível de moléculas conectadas umas às outras por ligações de hidrogênio. E admite distorções nas ligações de hidrogênio tendo como consequência variação na energia de

ligação, proporcional ao co-seno do ângulo de ligação entre as moléculas de água vizinhas associadas [23].

Pople considera que no processo de fusão a maioria das ligações de hidrogênio é distorcida, mas não quebrada. Enfim, esta teoria não dá ênfase e nem faz descrições em relação a estruturas cristalinas, sendo esta, segundo o próprio autor, a principal diferença de seu modelo em relação aos anteriores; como por exemplo o da referência [73]. Utilizando este modelo Pople consegue mostrar que este é consistente frente a função de distribuição radial da água e que com ele poderia prever a constante dielétrica da água e a diminuição de volume do gelo I, após sua fusão. O modelo conseguiria também prever a capacidade calorífica $(dH/dT)_p$ da água segundo Franks [23 e 21].

O modelo de Pople utiliza a função de distribuição radial obtida a partir dos dados de espalhamento de raio-X em diversas temperaturas por Morgon e Warren [79] e Katzolf [80], para calcular as distâncias intermoleculares médias e obter os números de vizinhos de uma dada molécula de água, que calcula como sendo 4 os primeiros vizinhos, 11 segundos e 22 os terceiros.

Já o "modelo de *clusters*" de Frank e Wen [22], proposto em 1957, vê a água como duas espécies distintas que se interconvertem: monômeros e *clusters* formados por arranjos cíclicos das moléculas de água. Estes autores postulam que "as verdadeiras" ligações de hidrogênio na água tem um caráter covalente"; estas formariam os *clusters* que estariam em equilíbrio com as moléculas de água "não ligadas" (definidas pelos autores a partir de modificações no modelo de Pople). Além disso, propõem que o tempo de meia vida do *cluster* seria da ordem 10^{-10} segundos [24]. Pouco tempo mais adiante, em 1961, Némethy e Scheraga [81] propuseram, baseados no próprio modelo de Frank e Wen, que um terço das moléculas de água sempre estariam arranjadas na forma de *clusters*.

Frank e Wen ressaltam também a existência de grupos promotores de estruturação da água (*makers*), como quando se dissolve em água moléculas pouco polares, por exemplo o brometo de trimetil amônio. E de grupos que quebrariam as estruturas da água (*breakers*), como quando se dissolvem em água moléculas como o cloreto de césio. Neste último caso a viscosidade de uma solução 0,1M de CsCl diminui significativamente em relação a água "pura". Os autores atribuem a diminuição de viscosidade ao fato de a água estar menos estruturada [24].

Em 1964 Bernal [82] propôs um novo modelo que tem elementos tanto do modelo de Pople como o de Frank e Wen. O novo modelo de Bernal baseia-se também na existência *clusters* de 4 a 7 ou mais moléculas de água. Só que neste caso os diferentes *clusters* se associariam de forma aleatória para formar uma rede tridimensional como a proposta por Pople. Bernal ressalta também que os anéis de 5 membros seriam os que apareceriam com maior frequência. A construção deste modelo é feita com auxílio de estatística que, leva em conta, aleatoriamente, as diversas possibilidades de arranjo das moléculas de água. Faz alusão a desejar utilizar o método de Monte Carlo para se chegar ao mesmo resultado, mas ressalta que os computadores disponíveis na época eram inviáveis para realizar o número de processamentos necessários para se chegar a um bom resultado [82].

Nas últimas décadas, com o avanço da química computacional e principalmente com o aumento da velocidade e capacidade de processamento dos computadores modernos foi possível realizar ensaios matemáticos de diversos tipos de interações intermoleculares utilizando vários métodos, como por exemplo, os de dinâmica molecular, o de Monte Carlo e o *ab initio*.

Liu *et al.* [83] fizeram um apanhado sobre modelos teóricos e constatações experimentais, citando mais de 30 trabalhos dos últimos vinte anos que têm como conclusão geral o favorecimento do agrupamento de moléculas de água formando *clusters* de diferentes tamanhos e conformações. Evidenciam diversas convergências entre os diferentes trabalhos, das quais o favorecimento energético de agrupamentos de 2 a 5 moléculas de água e ressaltam que a formação de pentâmero é mais favorecida energeticamente quando comparada aos demais arranjos.

Cruzan *et al.* [84] fizeram um estudo teórico e experimental a partir do espectro de tunelamento vibracional-rotacional de infravermelho distante (far-infrared vibrational-rotational tunneling) da água obtido por eles. E chegaram à conclusão da existência de arranjos cíclicos de até 5 moléculas de água e de que a distância calculada entre as moléculas de água cai à medida em que se aumenta o tamanho dos *clusters*.

Outro estudo semelhante foi realizado por Liu *et al.* [85], utilizando espectro de tunelamento vibracional-rotacional de laser de infravermelho distante. Foram obtidas evidências de arranjos prováveis de 1 a 6 moléculas de água e confirmam as conclusões de Cruzan *et al.* [84]. Adicionalmente às evidências de estabilidade dos

pentâmeros de água, Speedy [86] racionalizou as propriedades termodinâmicas anômalas da água em termos da flutuação do número de pentâmeros presentes.

O interesse no estudo de arranjos de pentâmeros de água é grande, pois, há varias evidências da ocorrência destas estruturas perto das superfícies de proteínas [87], DNA, e de complexos droga-DNA [88].

Gonzalez *et al.* [89] calcularam as energias relativas à formação de *clusters* de 8 a 26 moléculas de água e demonstraram que *clusters* maiores são favorecidos do ponto de vista de energia livre e que, quanto maior o número de moléculas participantes destes *clusters*, menor o seu estado energético. Alguns exemplos dos arranjos encontrados são mostrados na Figura 3. Cada molécula acrescentada no *cluster* implica em uma diminuição de $7,79 \text{ kcal mol}^{-1}$ se for considerada a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Previram ainda que, por volta da temperatura ambiente, predomina a existência de *clusters* com menos de 10 moléculas de água, coerentemente com o resultado obtido por Wales [90] e Plumer [91].

Pilardy *et al.* [92] calcularam as conformações de menor energia para *clusters* de 2 até 10 moléculas de água, que são apresentados na Figura 4.

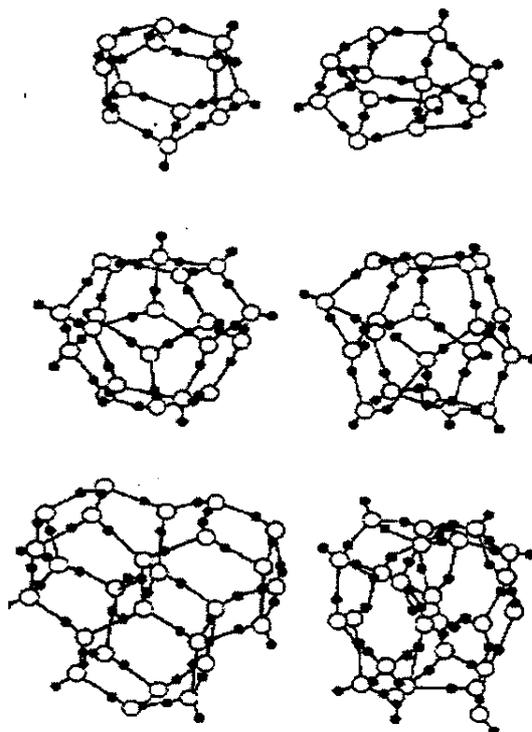


Figura 3: Visão estereoespacial da geometria otimizada dos *clusters* formados por 12, 21 e 26 moléculas de água [89].

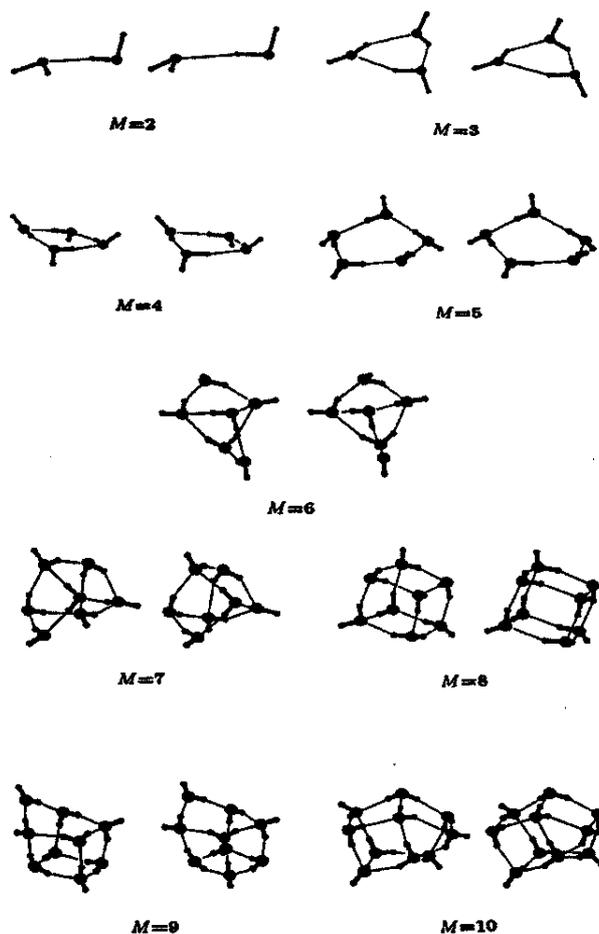


Figura 4: Visão estereoespacial da geometria otimizada dos *clusters* formados por 2 até 10 moléculas de água [92].

Outros autores sustentam a hipótese da existência de alguns “números mágicos” de moléculas de água, que se associam preferencialmente, formando estruturas mais estáveis, e que sua frequência de ocorrência se destacaria frente aos outros *clusters* numa distribuição populacional de *clusters* de água. [93 a 97].

Shi *et al.* [96] obtiveram o espectro de massa de água, utilizando um espectrômetro de massa com a técnica de *ionização multifotônica (MPI)* e *tempo de voo* e encontraram uma população de diversos agregados de água, chegando a determinar agregados com mais de 30 moléculas. A partir dos dados obtidos por eles e por outros autores calcularam seus dados termodinâmicos, considerando *clusters* de até 28 moléculas de água em fase gasosa. A conclusão encontrada por eles foi que os *clusters* com 21 moléculas de água são termodinamicamente favorecidos (menor energia livre).

Além disso, mostraram que a intensidade do pico relativo aos agregados $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ se destacam em relação aos demais.

Konig & Fales [97] também verificaram a existência de uma população de agregados de moléculas de água utilizando um quadrupolo triplo. Os resultados obtidos por eles indicam a possibilidade de existência de *clusters* de até 222 moléculas de água, (segundo a relação massa carga observada no espectrograma), e a existência de uma população de *clusters* de diversos tamanhos. Neste estudo também aparecem números preferenciais de 21 e 28 moléculas de água, que são os *clusters* que aparecem em maior evidência nos espectros obtidos.

Chaplin [98] reúne uma série de evidências experimentais e teóricas que sustentam a hipótese da existência de *clusters* de 280 moléculas de água em equilíbrios conformacionais.

Uma previsão teórica importante é feita por Harvey *et al.* [99] utilizando cálculos *ab initio*. Estes autores mostraram como seriam os espectros eletrônicos de cada *cluster* de água (de 1 a 6 moléculas) se pudessem ser obtidos separadamente. Os dados obtidos por estes autores indicam uma tendência de que, quanto maior for o tamanho dos *clusters*, maior será a energia necessária para promover a excitação eletrônica nas moléculas de água constituintes destas espécies; a mesma tendência também é apontada por Zvereva [100].

As tendências no espectro eletrônico da água apontadas por estes autores [99, 100] são suportadas nas expectativas termodinâmicas da formação de *cluster*. Ou seja, os trabalhos citados anteriormente indicaram que, à medida que se aumenta o tamanho dos *clusters*, estes diminuem seus valores de energia.

Até o momento não se tem dados experimentais de espectroscopia de ultravioleta e de UV vácuo que confirmem as previsões feitas por Harvey *et al.* e Zvereva, exceto o fato de que o próprio perfil do espectro de UV da água [101] seria condizente a sustentar a afirmação de que este corresponderia à somatória individual de cada *cluster* de água, considerando, a água como sendo uma população de espécies $(\text{H}_2\text{O})_n$, sendo que n pode ser qualquer número inteiro maior ou igual a 1.

Alguns dados experimentais obtidos por nosso grupo de pesquisa através do estudo do espectro de UV da água indicam que algumas técnicas, que supostamente provocariam alterações na distribuição populacional dos *clusters* de água, estão

diretamente relacionadas com alterações de absorção do espectro de UV da água, na faixa entre 190 a 260 nm [49, 50, 102].

Zhou *et al.* [29], utilizando método de Monte Carlo e considerando o momento magnético das moléculas de água, como já citado anteriormente, mostraram que a água, quando exposta ao campo magnético, tem sua função de distribuição radial alterada, no sentido de estreitar a distribuição de algumas distâncias intermoleculares, conforme apresentado na Figura 5. O mesmo trabalho mostra ainda mudanças nas propriedades termodinâmicas, como a energia interna e a capacidade calorífica (C_V) da água quando esta é submetida a diferentes intensidades de campos magnéticos, e que tais alterações não ocorrem com proporcionalidade linear, Figuras 6 e 7.

Coincidentemente, a faixa de intensidade de campo estudada por Zhou *et al.* [29] compreende a utilizada no presente trabalho.

Os capítulos que seguem buscam evidenciar algumas das propriedades destacadas nesta introdução, com finalidade de acumular um número de evidências da ação de campo magnético que possibilitem compreender, ainda que parcialmente, o funcionamento destes sistemas.

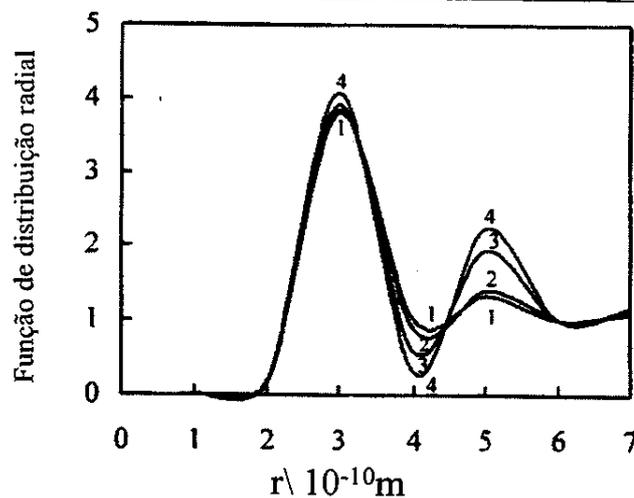


Figura 5: Função de distribuição radial das moléculas de água a 300 K frente a um campo magnético aplicado: 1 - sem campo; 2 - 0,0500 Tesla; 3 - 0,1000 Tesla; 4 - 0,2000 Tesla [29].

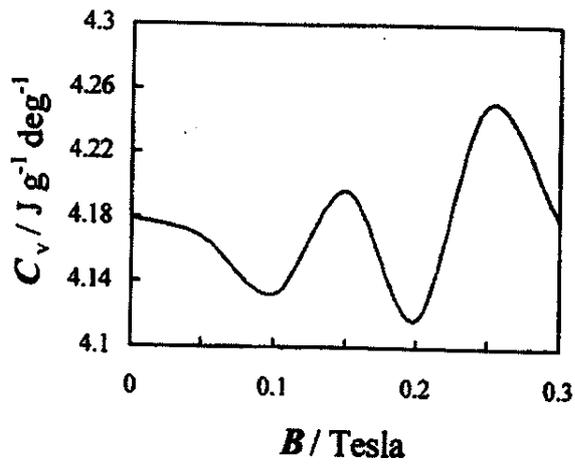


Figura 6: Variação da energia interna da água frente a aplicação de um campo magnético, a 300 K [29].

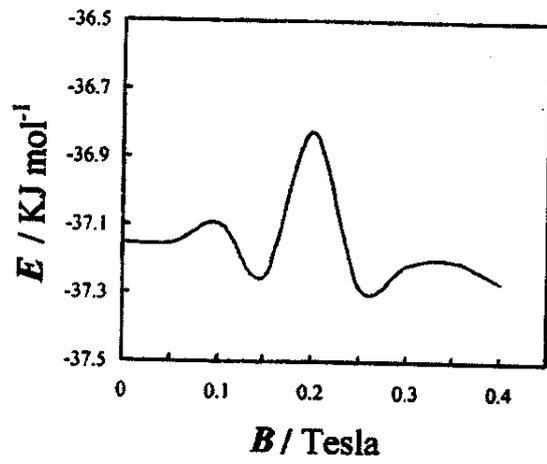


Figura 7: Variação do Cv da água frente aplicação de um campo magnético, a 300K [29].

Capítulo 3:

Descrição experimental geral, materiais e métodos

3.1 Arranjos de campos magnéticos utilizados

Diversos arranjos experimentais foram projetados, a fim de estudar o efeito da ação do campo magnético sobre alguns sistemas químicos e biológicos. Esses arranjos foram baseados no conhecimento geral resultante do estudo da literatura a respeito do assunto, de experimentos realizados anteriormente e de outros do grupo de pesquisa ao longo dos anos. De maneira geral, o dimensionamento e otimização dos arranjos foram feitos de forma empírica e, em grande parte, na etapa anterior à realização do presente trabalho, quando se estudava exploratoriamente as constatações experimentais de alguns efeitos citados na literatura, em sistemas químicos e biológicos. O tempo de exposição ao campo magnético sempre será mencionado, por ser um parâmetro importante nos estudos dos fenômenos abordados [30, 54, 65].

O campo magnético utilizado em todos os experimentos realizados é gerado a partir de ímãs permanentes de dois tipos: os de ferrite, que são constituídos de óxido de estrôncio e ferro; e os ímãs flexíveis, compostos por dispersão de óxidos de ferro e bário em borracha [103].

A opção por se utilizar ímãs permanentes ao invés de eletroímãs limita o estudo da variação da intensidade de campo aplicado e da aplicação de campos alternados. Por outro lado, tem inúmeras vantagens, como: a disponibilidade comercial, o baixo custo, a facilidade de se realizar montagens devido às suas dimensões físicas, a ausência de problemas de interferências elétricas e eletromagnéticas.

As peças escolhidas para serem utilizadas passam por um critério de seleção anterior que compreende:

- A verificação de sua integridade física: através de inspeção visual de possíveis trincas ou outros danos físicos e homogeneidade do material;
- Medidas de intensidade média do campo magnético gerado por suas faces: estas medidas são feitas com o auxílio de um "gaussmeter" fabricado F. W. Bell, Inc., modelo 4048, com precisão de 2%.
- Verificação da polaridade e homogeneidade dos pólos: através de uma bússola é determinada a polaridade do ímã (Norte/ Sul), e de uma placa identificadora de mudanças de domínios magnéticos é verificada a homogeneidade polar das faces.

Portanto, para serem utilizadas, as peças devem apresentar: integridade física, unipolaridade homogênea das faces e a intensidade de campo desejada.

Os arranjos experimentais que serão utilizados no decorrer do trabalho são apresentados nas Figuras 8 e 9, bem como o tempo de exposição adotado para cada arranjo e as ilustrações das linhas de campo magnético formadas pelos arranjos utilizados. As linhas de campo foram traçadas tomando por base medidas de intensidade de campo e levando em conta o efeito de borda [25].

Os arranjos apresentados na Figura 8 são semelhantes entre si no que diz respeito à geometria de campo magnético, por isto são apresentados juntos. O arranjo 1C apresenta maior homogeneidade de campo magnético do que os demais, devido às dimensões dos ímãs utilizados.

Os diversos estudos que serão realizados nas etapas seguintes relativos à exposição ao campo magnético sempre são comparativos a um **grupo controle**, ou seja, a um grupo que recebeu os mesmos tratamentos, por exemplo, o mesmo lote de água desionizada e os mesmos frascos, sem passar pela exposição ao campo magnético.

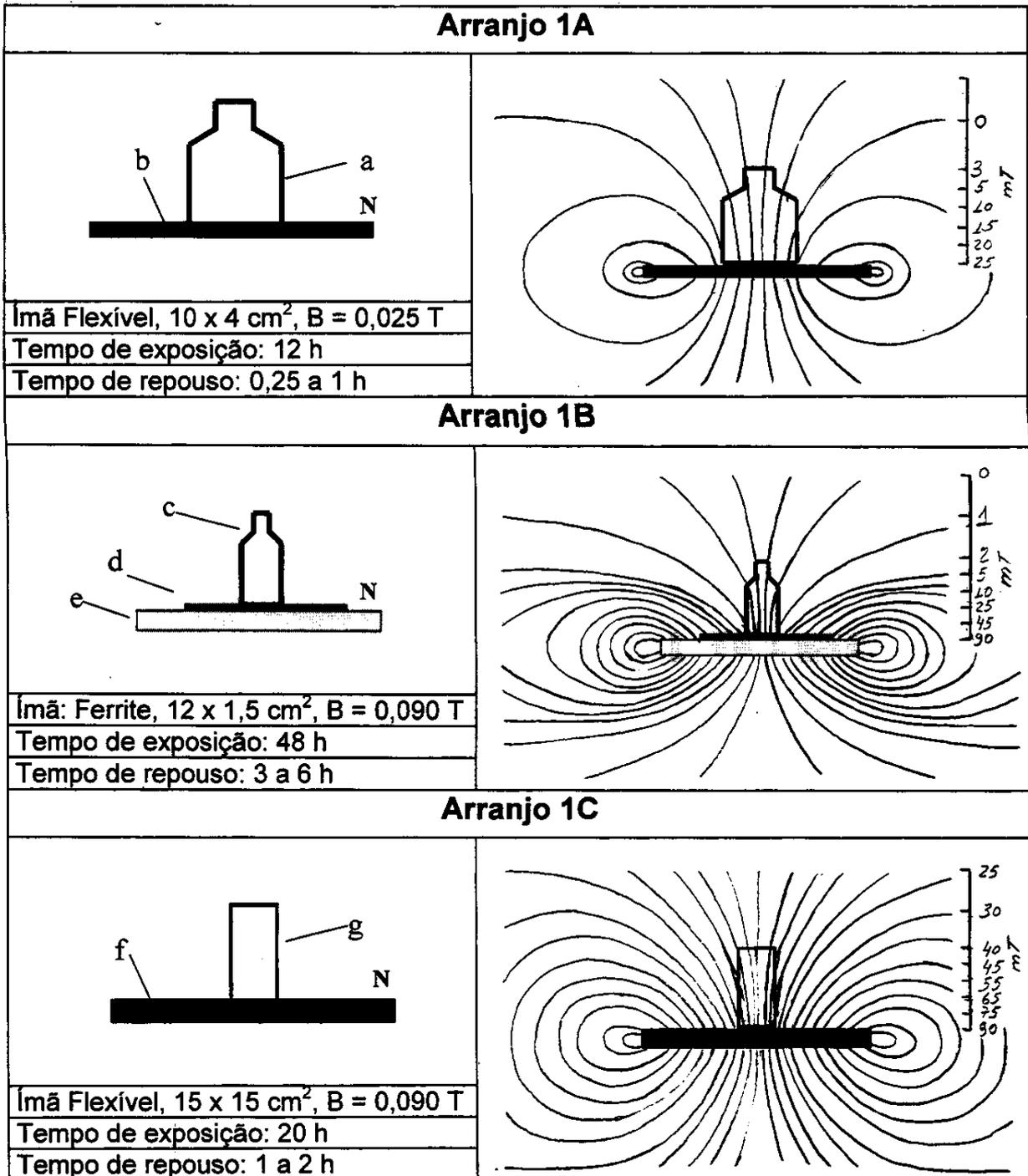


Figura 8: Arranjos experimentais utilizados para exposição de água a campos magnéticos e ilustração esquemática das linhas de campo geradas pelos ímãs utilizados. a: frasco de vidro neutro incolor de 70 mL com tampa de vidro; b, e, f: ímãs; c: frasco de vidro neutro âmbar de 15 mL com tampa de vidro; d: placa de borracha; g: frasco de vidro neutro incolor de 20 mL com tampa de vidro. A escala colocada à esquerda da figura corresponde ao valor de intensidade do campo magnético no centro do ímã.

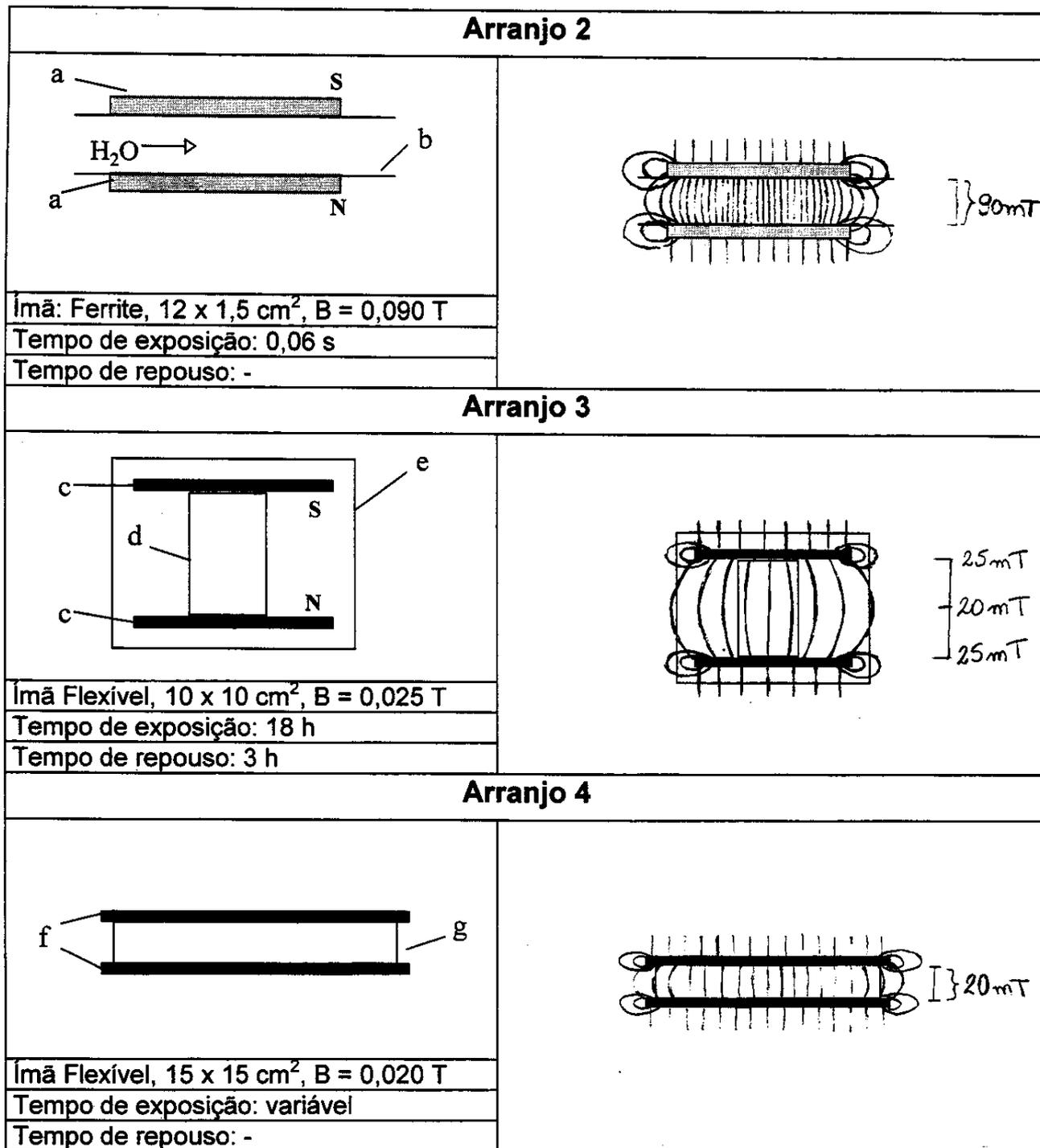


Figura 9: Arranjos experimentais utilizados para exposição de água a campos magnéticos e ilustração esquemática das linhas de campo geradas pelos ímãs utilizados. a, c, f: ímãs; b: mangueira de borracha de $\frac{3}{4}$ pol.; d: frasco de vidro de borossilicato de 70 mL com tampa de vidro; e: invólucro de alumínio; g: placa de Petri de vidro de 12 cm de diâmetro x 2 cm de altura. A escala colocada à esquerda da figura corresponde ao valor de intensidade do campo magnético no centro do ímã.

3.2 Materiais

3.2.1 Água desionizada

A água utilizada na maioria dos experimentos realizados é água desionizada, segundo a norma ASTM D 1193 - 91, classificada como água tipo I; esse tipo de água é também chamada de água Milli-Q.

O procedimento geral que foi utilizado para a obtenção da água desionizada é descrito abaixo:

1. A água da rede pública passa por filtros de porcelana porosa e carvão ativo.
2. É destilada em sistema de vidro de boro silicato, com coluna de 30 cm de altura;
3. A água destilada é desionizada pelo sistema Ultra Pure Water da Millipore modelo Milli-Q Plus [104], que assegura a qualidade da água pela norma ASTM D 1193 - 91, com as características mostradas na Tabela 2.
4. A água sai do sistema apresentando condutividade elétrica menor que $0,06 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
5. É armazenada por um tempo máximo de 24 h após a purificação.

A água armazenada não ficou hermeticamente fechada, pois desejava-se que ela ficasse em equilíbrio com os gases atmosféricos. Desta maneira o oxigênio e o gás carbônico atmosférico estariam sempre dissolvidos em concentrações de equilíbrio, conforme temperatura e pressão ambiente.

Considerando as manipulações realizadas com esta água durante os experimentos, sua condutividade elétrica nunca ultrapassou um máximo de $0,60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabela 2: Especificações da água tipo I, segundo a norma ASTM D 1193 - 91

	Água Tipo I
Condutividade Elétrica, máxima, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C	0,056
Carbono Orgânico Total, máximo, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	100
Sódio, máximo, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1
Cloretos, máximo, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1
Sílica Total, máxima, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3

Obs.: medidas de pH não são realizadas devido à baixa concentração de íons presentes.

3.2.2 Água filtrada

A água que foi denominada simplesmente de água filtrada refere-se à água da rede pública da cidade de Campinas que passou por um filtro de carvão ativado e porcelana porosa, conforme Figura 10.

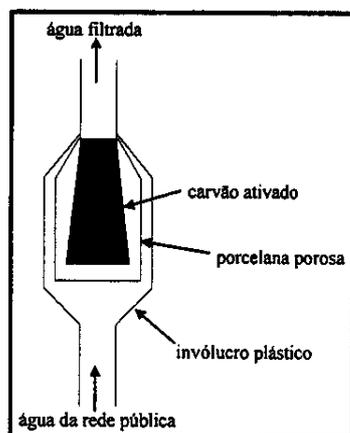


Figura 10: Sistema de filtração de água.

3.2.3 Material biológico

- 1) *Saccharomyces cerevisiae*, levedura liofilizada – Fleishman.
- 2) Grãos de trigo, *Triticum durum*, de variedade *spp*, taxa de germinação de 55 % - Fazenda Demétria, IBD (Instituto Biodinâmico) – Botucatu – SP. Serão denominados simplificada e de grãos.
- 3) Sementes de trigo, *Triticum durum*, variedade BRS – 120, lote 209/98, com laudo de caracterização, germinação e procedência, taxa de germinação¹ de 98 % - Embrapa Trigo - Rio Grande do Sul.
- 4) Rabanete, *Raphanus sativus*, com taxa de germinação de 97 % - Top seed.
- 5) Milho, *Zea mays*, variedade AG-519, taxa de germinação de 87 %, Agroceres.

¹ Em 1999, quando os testes de germinação [105] com as sementes padronizadas pela Embrapa BRS-120 foram iniciados, estas apresentavam taxa de germinação de 98 %. As sementes foram acondicionadas em sacos de polietileno em câmara fria a 15 °C (FEAGRI). No entanto, com o passar do tempo a taxa de germinação foi caindo gradativamente e o número de plântulas anormais gerado e de sementes que apresentavam dormência foi aumentando significativamente.

3.2.4 Outros materiais

- 1) Cloreto de cálcio dihidratado, PA – 99 % - Sigma.
- 2) Carbonato de sódio decahidratado, PA, 99,7 % - Fluka.
- 3) Solução 2,3,5-trifenilcloreto de tetrazólio, PA, 99 % - Merck.
- 4) Etanol, PA, 99,3 % - Alkimia.
- 5) Ácido Clorídrico, PA, 37 % - Merck.
- 6) Hipoclorito de sódio, comercial, 6 %, Chemco.
- 7) Papel de germinação: tipo papel de filtro, adequado aos fins de estudos de germinação de sementes segundo as normas do Ministério da Agricultura [105].
- 8) Algodão hidrófilo.
- 9) Caixas plásticas tipo *gerbox*: caixas de acrílico, com tampas, de dimensões 11 x 11 x 3,5 cm³.
- 10) Placas de Petri: de vidro de borossilicato e de polietileno, estéreis em embalagens lacradas individuais.
- 11) Cubetas de quartzo de caminho óptico de: 0,10 cm, 1,00 cm, e 5,00 cm.

3.3 Métodos

3.3.1 Lavagem da vidraria

Os materiais utilizados em todo o processo de manipulação da água desionizada no laboratório são totalmente de vidro, (borossilicato ou vidro neutro), os quais são lavados criteriosamente com detergente, enxaguadas exaustivamente com água, em seguida com ácido clorídrico 1:1, deixados imersos por 1 dia em ácido clorídrico 1 Mol.L⁻¹ e depois lavados exaustivamente com água destilada e desionizada. Para se certificar da limpeza do material em questão, mede-se condutividade elétrica, tensão superficial e o espectro de absorção de ultravioleta e visível da água que passa por este material. Uma vez eleito como material limpo, é reservado somente para uso com água desionizada.

O mesmo procedimento é utilizado com o material com que se manipula a água tratada no campo magnético. Uma vidraria não é misturada com a outra durante os experimentos.

Em relação às cubetas, sempre foram utilizadas peças novas, que eram lavadas com solução 1 M de ácido clorídrico e utilizadas exclusivamente com água.

3.3.2 Teste de tetrazólio [105]

Este teste é feito para verificar a viabilidade de sementes que não germinaram após o teste de germinação, e consiste basicamente em verificar a coloração dos tecidos das sementes frente ao 2,3,5-trifenilcloro de tetrazólio. O tecido que estiver vivo é corado. Analisando as estruturas que foram coradas é possível afirmar se uma determinada semente é viável ou não.

3.3.3 Teste-t de Student

O método estatístico utilizado na maioria dos experimentos, a fim de comparar médias amostrais obtidas a partir de diferentes tratamentos empregados, foi o teste t de Student (teste-t) [106]. Ele permite estimar intervalos de variação para as médias amostrais com diferentes níveis de confiança; no caso, utilizou-se sempre o nível de 99% de confiança.

3.3.4 Estimativa de porcentagens de germinação

Neste caso foi utilizado o ábaco, Figura 11, sugerido por Lanboriau [107] e por Dixon e Massey [108] para se estimar o intervalo de confiança com 95 % de confiança e decidir a validade ou não de um teste de germinação. E para comparar as porcentagens médias de sementes germinadas quando se avaliou se um tratamento produzia resultados diferentes.

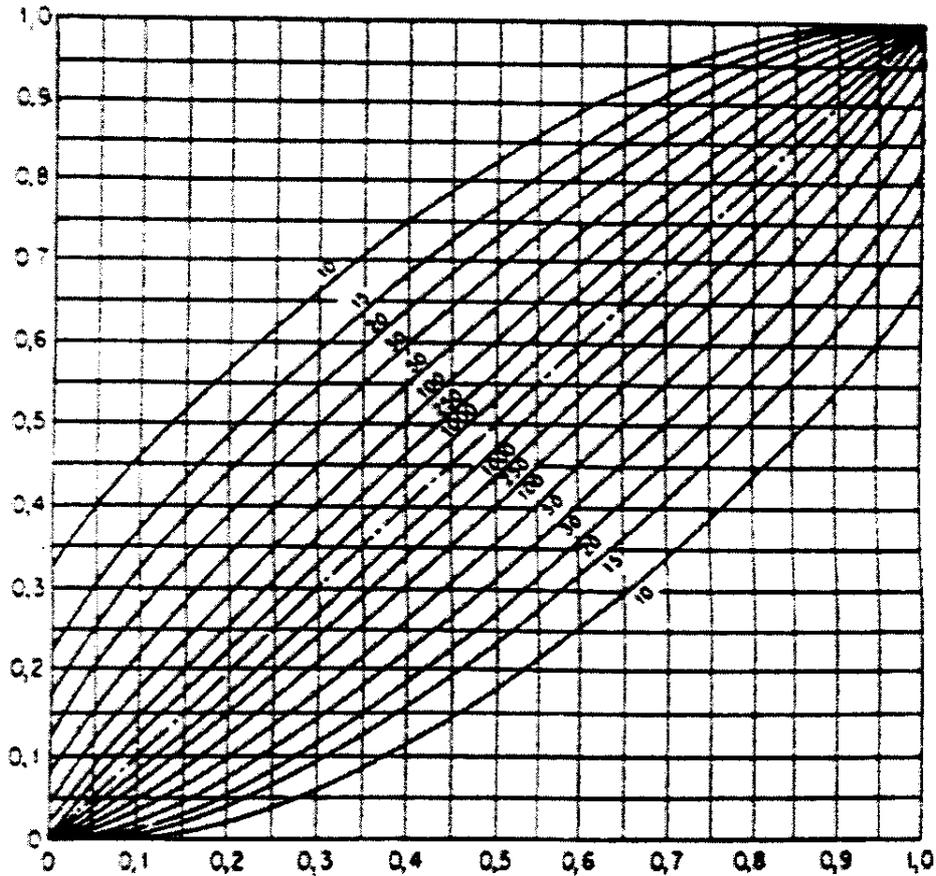


Figura 11: Ábaco para cálculo do intervalo de confiança de resultados médios obtidos na germinação de sementes, com 95 % de confiança [107]. O valor numérico do resultado obtido é localizado no eixo X e interpolado até as duas curvas que correspondem à quantidade de sementes avaliadas. O intervalo de confiança é determinado pelos valores no eixo Y correspondentes ao ponto localizado sobre cada curva.

Por exemplo, para determinar o intervalo de confiança de um resultado obtido de 20% de germinação em um lote de 50 sementes, localiza-se o valor 0,2 no eixo X. Subindo-se até a curva inferior referente a 50, localiza-se no eixo Y o valor de 0,1 e subindo até a curva superior referente a 50, localiza-se em Y o valor 0,34. Portanto, para o valor médio 20%, obtém-se um intervalo de confiança de 10% a 34%, para 50 sementes.

Capítulo 4

Alterações na germinação e desenvolvimento de vegetais provocadas pela ação do campo magnético na água de irrigação

Os poucos trabalhos encontrados na literatura até o momento sobre o efeito de campos magnéticos no estudo da germinação e desenvolvimento de vegetais [47, 63-67, 109] enfocaram a sua ação diretamente sobre a semente ou o vegetal estudado. Ou ainda, em muitos casos, ressaltaram a aplicação tecnológica do uso de campos magnéticos em águas naturais, sob o regime de fluxo contínuo em sistemas de irrigação [47, 66, 67]. Não foram encontrados na literatura, até o momento, estudos da ação de campo magnético em água de qualidade padronizada. Neste estudo será utilizada água desionizada (com exceção dos experimentos realizados em campo) para promover o desenvolvimento de vegetais.

Nesta parte do trabalho a atenção foi concentrada principalmente nos sistemas que melhoravam o desenvolvimento ou germinação de alguns vegetais estudados. Uma boa parte dos experimentos, usando arranjos e intensidades de campos diferentes dos aqui reportados, não evidenciaram efeito algum sobre os vegetais. Outra parte obteve um pequeno efeito de inibição do desenvolvimento dos vegetais. Concentrou-se o desenvolvimento do trabalho em sistemas que fossem reprodutíveis e que exibissem mudanças significativas no desenvolvimento dos vegetais.

4.1 Sistemas utilizados para germinação e desenvolvimento em campo

a. Trigo

Um experimento foi realizado com grãos de trigo em dois canteiros distintos de áreas de 1,0 m² cada um. Em cada canteiro foram cultivados 20,0 g, aproximadamente 500 grãos, conforme teste para avaliação de germinação de trigo proposto pela Embrapa [110]. Neste experimento os grãos ficaram por 8 horas antes do plantio imersos em água, um lote em água filtrada e o outro em água filtrada previamente exposta a campo magnético segundo o arranjo 1A, Figura 8. Depois do plantio, o canteiro 1 foi regado com 400 mL de água filtrada e o canteiro 2 foi regado com a diluição de uma parte de água filtrada tratada em campo magnético utilizando o arranjo 1A, Figura 8, em cinco partes de água filtrada, totalizando 400 mL. Esta rega foi feita diariamente até o 10^o dia; a partir deste momento os dois canteiros passaram a ser

regados apenas com volumes iguais de água filtrada até a data da colheita, que se deu 4 meses após o plantio.

b. Milho

Outro experimento em campo foi realizado com sementes de milho, que foram plantadas diretamente em solo, distribuídas igualmente em quatro canteiros de 6 m² de área cada e irrigadas por meio de dois aspersores, identificados como "a" e "b" na Figura 12.

Depois de filtrada em "c", a água da rede pública era conduzida em uma mangueira de borracha até os aspersores "a" e "b". Aproximadamente 30 cm antes de chegar ao aspersor "a", a água passava pelo arranjo magnético denominado Arranjo 2, apresentado na Figura 9; a água que chegava ao aspersor "b" não passava por nenhum arranjo magnético.

Os aspersores promoviam gradientes de irrigação radiais sobre todos os canteiros, de maneira que o canteiro 1 era atingido somente pela água proveniente do aspersor "a"; o canteiro 4 era atingido somente pela água proveniente do aspersor "b"; e os canteiros 2 e 3, por água proveniente de ambos os aspersores, proporcionalmente à distância entre eles e cada canteiro.

Os canteiros foram irrigados por um período de 30 dias seguidos, uma vez ao dia, por 40 minutos consecutivos, sempre monitorando a pressão de entrada da água a fim de manter um fluxo de 3 L.min⁻¹, aproximadamente laminar, conforme o esquema de irrigação mostrado na Figura 12. Depois de transcorrido este tempo, a irrigação passou a ser feita sem nenhum tipo de tratamento magnético, mas sempre regando todas as plantas com a mesma quantidade de água filtrada, utilizando os mesmos tempos e fluxos adotados anteriormente.

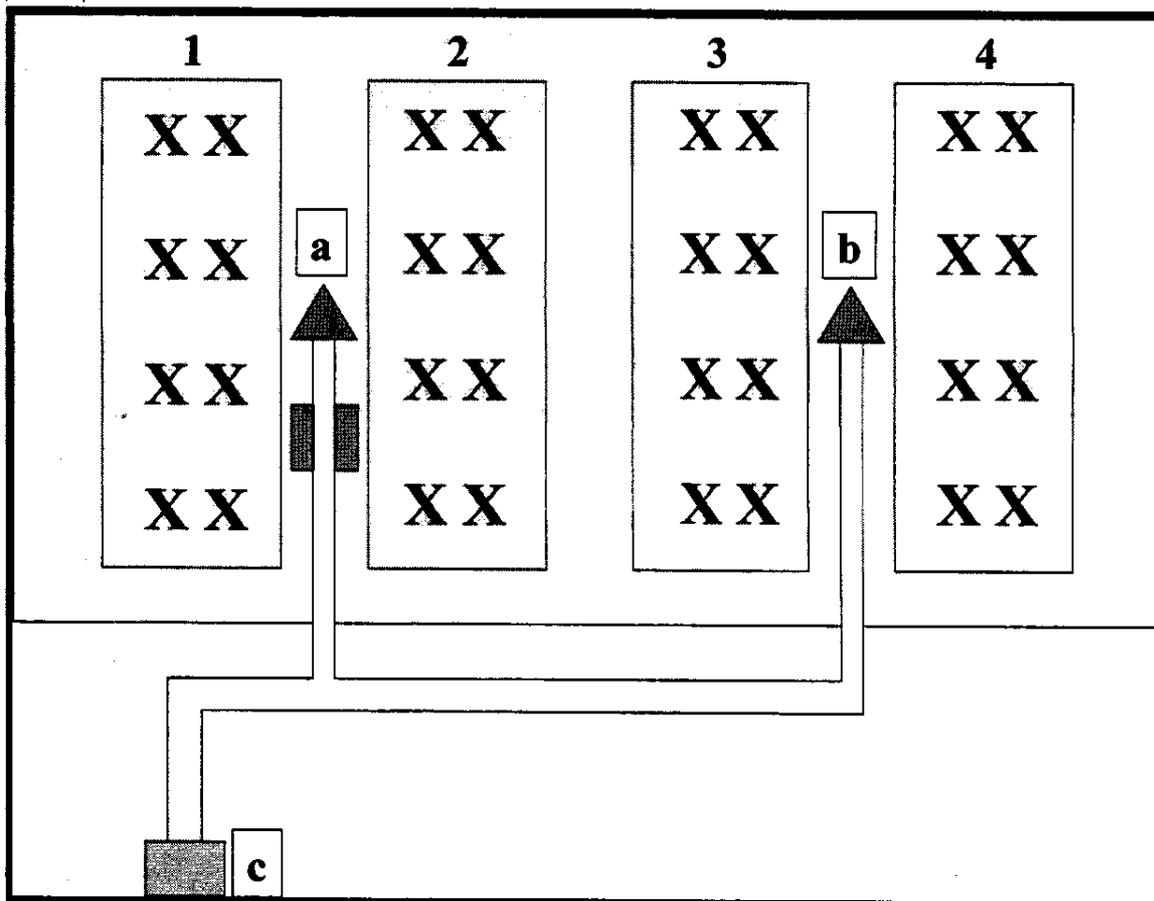


Figura 12: Sistema de irrigação utilizando o arranjo 2, onde a e b são aspersores fixos; a asperge a água tratada pelo arranjo 2, Figura 9, que se localiza cerca de 30cm antes de a. b asperge água sem tratamento por campos magnéticos e c é o sistema de filtração de água, que é mostrado com mais detalhes na Figura 10. Os números 1, 2, 3 e 4 indicam os canteiros onde foram semeadas as sementes de milho.

4.2 Sistemas utilizados para germinação e desenvolvimento em laboratório

Diferentes sistemas de germinação foram utilizados e são descritos a seguir. Preliminarmente foi utilizado o sistema de germinação 1 (4.2.1), por ser de execução mais simples e possibilitar a obtenção de respostas relativamente rápidas e relevantes que indicassem possíveis alterações nos processos biológicos observados. O sistema 2 (4.2.2) foi desenvolvido especificamente para o plantio de sementes menores, como as de rabanete. O sistema 3 (4.2.3) demandava um tempo muito maior para sua montagem, planejamento e avaliação, mas permitia uma qualidade superior e padronizada dos dados obtidos, é o recomendado oficialmente pelo Ministério da Agricultura. Alternativamente, os sistema 4 (4.2.4) e o desenvolvido para calorimetria de

germinação de trigo (4.2.5) foram utilizados, como forma simplificada e adaptada do sistema 3, para suprir as necessidades específicas da avaliação dos efeitos constatados. A maioria dos experimentos foi realizada na Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp (FEAGRI), no laboratório de sementes, utilizando a infraestrutura existente para este tipo de estudo.

4.2.1 Sistema para germinação 1

1. 300 sementes foram colocadas em um Becker contendo 30 mL de água e deixadas em repouso por 24 horas.
2. Outro lote de 300 sementes foi colocado em um Becker contendo 30 mL de água previamente exposta a campo magnético em um dos arranjos da Figura 8, deixando-se repousar por 24 horas.
3. Logo após, as sementes foram transferidas para uma bandeja de 15 x 20 cm, escorrendo-se o excesso de água. As do item 1 foram transferidas para a bandeja 1 e as do item 2 foram transferidas para a bandeja 2.
4. Após 24 horas, foram colocados mais 15 mL de água desionizada na bandeja 1 (grupo de controle) e o mesmo volume de água tratada em campo magnético na bandeja 2, nos dois casos escorrendo-se o excesso de água.
5. O item 4 foi repetido por mais 3 vezes, observando-se o desenvolvimento das sementes por um total de 8 dias a partir do item 1.
6. Os testes sempre foram feitos em duplicata.

4.2.2 Sistema para germinação 2

1. Foram colocados 8 g de algodão de forma homogênea em duas placas de Petri de polietileno descartável, de 10 cm de diâmetro.
2. 1,00 g de sementes de rabanete, que equivalem a cerca de 110 sementes, foram pesadas e espalhadas sobre o algodão em cada placa.
3. 10 mL de água desionizada foram adicionados à placa 1 (grupo de controle).
4. 10 mL de água exposta a campo magnético conforme um dos arranjos da Figura 8 foram adicionados à placa 2.
5. As placas foram mantidas fechadas por 24 h, e após a remoção das tampas acompanhou-se o desenvolvimento das sementes por mais 8 dias.

6. Os testes sempre foram feitos em triplicatas.

4.2.3 Sistema para germinação 3

Neste sistema de germinação, seguiu-se a norma oficial para germinação de sementes, do Ministério da Agricultura utilizada para a avaliação de germinação e desenvolvimento de sementes [105], exceto os pré-tratamentos recomendados para quebra de dormência.

Em todos os casos foi utilizado *Gerbox* e, como substrato, papel para germinação. No caso do trigo, que foi a espécie testada em todas as avaliações foram utilizadas 8 repetições de 25 sementes cada. A técnica consiste basicamente em se colocar as sementes alinhadas sobre o substrato em cada unidade de germinação e utilizar a mesma quantidade de água para cada unidade. A massa de água utilizada foi de 2,5 vezes a massa do papel utilizado como substrato. Estes experimentos foram realizados em câmara de germinação com temperatura (20 °C), umidade (saturada) e luminosidade controladas, no laboratório de sementes, na FEAGRI.

4.2.4 Sistema para germinação 4

Com o intuito de realizar uma avaliação mais rápida e mais adequada às modificações que seriam observadas utilizando-se os sistemas anteriores projetou-se um outro sistema de germinação, que também se adequou ao pouco volume de água disponível em alguns casos e às avaliações de germinação e desenvolvimento que seriam feitas por calorimetria. Este sistema é fundamentado nas regras básicas para germinação do Ministério da Agricultura [105] e nas normas internacionais para análise de sementes [111], porém simplificadas em relação à quantidade de sementes avaliadas por vez. O procedimento adotado é descrito abaixo:

1. Placas de Petri de 10 cm diâmetro são previamente lavadas, conforme critérios descritos no item 3.3.1 e higienizadas com álcool 70 %.
2. Colocam-se três folhas de papel de germinação como substrato.
3. Dez sementes são distribuídas sobre o substrato de forma equidistante, com o vinco voltado para baixo.
4. Adiciona-se água na proporção de 2,5 vezes a massa do papel de germinação utilizado como substrato, de forma suave para não desalinhar as sementes.

5. A placa é tampada e deixada sobre a bancada com a luz fluorescente da sala acesa durante 12 h e apagada durante 12 h, em cada dia; a sala é mantida a 25 °C.
6. Após o 2º dia, a placa é destampada e o desenvolvimento acompanhado por mais 24 h.
7. Após 72 h, realiza-se a contagem das sementes germinadas e verifica-se a altura das plantas produzidas.
8. Os procedimentos acima são realizados pelo menos em duplicata para cada avaliação.

4.2.5 Sistema para germinação em estudos calorimétricos

Este sistema é análogo ao anterior e foi delineado a partir das normas [105, 111] e adaptado às condições para se fazer medidas calorimétricas de germinação e desenvolvimento.

Construiu-se um par de celas calorimétricas conforme mostrado na Figura 13, adequado ao espaço do canal do microcalorímetro e às necessidades de germinação das sementes.

O papel de germinação utilizado neste experimento foi esterilizado em autoclave e embalado em conjuntos prontos para o uso.

Ao final de cada experimento as celas foram lavadas e desinfetadas com hipoclorito de sódio a 5% e, em seguida, lavadas conforme procedimento de lavagem de vidrarias, descrito no item 3.3.1.

O procedimento de plantio que será descrito a seguir foi realizado em câmara fria¹, na FEAGRI, a 15 °C, procedendo-se de maneira a evitar contaminações microbiológicas.

A cela de amostra foi preparada segundo o procedimento a seguir e se encontra ilustrada na Figura 13.

¹ Para não provocar a quebra de dormência das sementes segundo as normas [111].

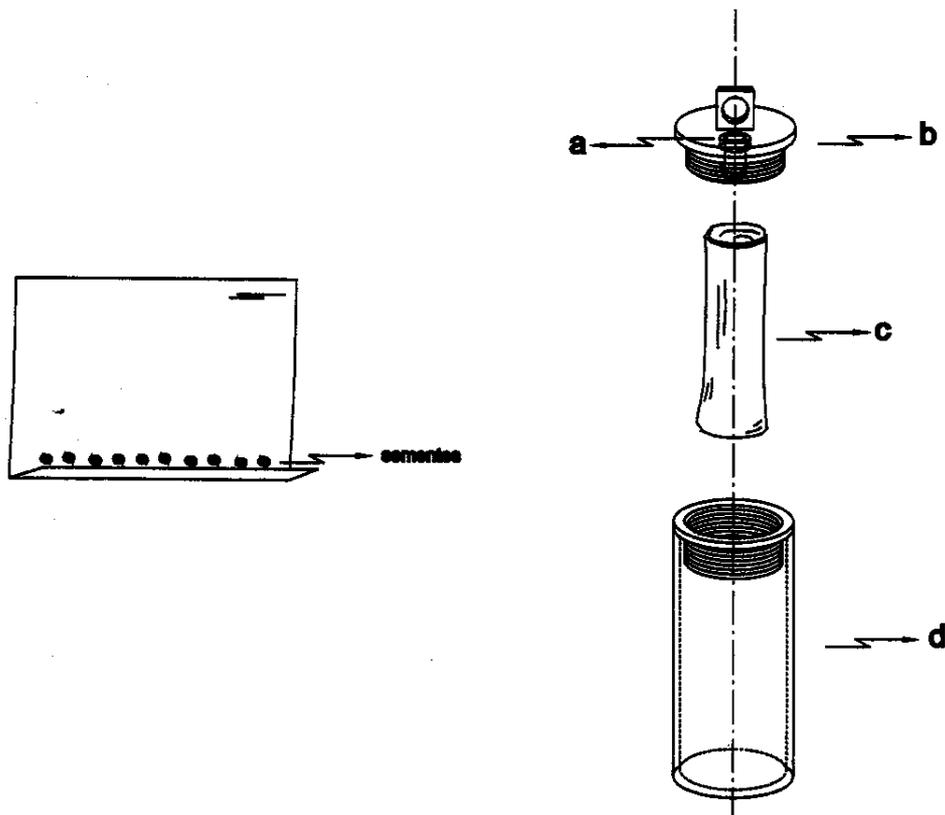


Figura 13: À esquerda, conjunto de papéis e sementes utilizados para o plantio de trigo; À direita, ilustração da cela calorimétrica desenvolvida para a realização do experimento. a: membrana de teflon semipermeável; b: tampa de acrílico; c: conjunto contendo sementes em rolo de papel; d: tubo de vidro de borossilicato de diâmetro retificado, ajustado ao canal calorimétrico com precisão de 0,1 mm.

1. Dez sementes de trigo BRS-121 foram distribuídas sobre um conjunto de três folhas de papel de germinação de dimensões 21 x 7 cm². As sementes foram colocadas sempre com o hipocótilo voltado para cima.
 2. O conjunto foi dobrado e enrolado de maneira a impedir a saída das sementes de seus lugares.
 4. Ainda em câmara fria o conjunto foi colocado dentro da cela de amostra, que foi tampada e conduzida rapidamente até a sala do calorímetro.
 5. Foi adicionada à cela a massa de água correspondente a 2,5 vezes a massa do papel de germinação utilizado.
 6. A cela foi tampada novamente e introduzida no canal de amostra do calorímetro.
- A cela de referência foi preparada de maneira idêntica à de amostra, sem que fossem adicionadas as sementes.

4.3 Detalhamento experimental, resultados e discussão

Inicialmente, haviam sido realizados diversos estudos preliminares, com resultados favoráveis ao desenvolvimento dos vegetais quando esses eram regados com água previamente exposta a campos magnéticos, segundo o arranjo 1A, Figura 8. Estes estudos foram realizados utilizando principalmente o sistema de germinação 1, ou realizando testes em substrato vegetal. Foram obtidas diversas evidências preliminares: aumento de 35% na germinação de sementes de trigo, de 30% em seu crescimento e maior homogeneidade no desenvolvimento das plantas geradas, em mais de 15 repetições deste experimento; notável inibição da quantidade de fungos que cresciam nas sementes de trigo nesse processo de germinação; aumento de 20% na germinação de sementes de cravinas em solo e aumento de 200% na germinação de sementes de calêndula.

Com o intuito de padronizar os resultados, procurou-se adquirir sementes certificadas e padronizadas e se adequar à utilização dos métodos oficiais para avaliação de germinação e desenvolvimento de sementes [105] de maneira tal, que os experimentos reportados pudessem ser reproduzidos da maneira usual por qualquer laboratório. Foram escolhidas sementes de trigo para conduzir os estudos de germinação.

Inicialmente, quando as sementes de trigo BRS-121 eram utilizadas com o sistema de germinação 3, não se verificavam diferenças na germinação, pois a taxa de germinação destas sementes na época destes experimentos era de 97 % de sementes normais inviabilizando a verificação de possíveis diferenças entre os grupos. No entanto, notava-se que a emissão das folhas primárias no grupo tratado com água exposta ao campo magnético acontecia primeiro do que no grupo que recebia apenas água desionizada.

Considerando as evidências preliminares, projetaram-se experimentos com metodologia e sistemática bem definidas, a fim de evidenciar e estudar os efeitos observados inicialmente. Os resultados destes experimentos serão apresentados a seguir. (A utilização de três arranjos experimentais, no entanto semelhantes entre si, como mostrado na Figura 8, está relacionada diretamente com as dificuldades circunstanciais com que se deparou no decorrer dos estudos.)

Em todos os casos se denominou de **tratado** o grupo de sementes que recebeu água que fora exposta ao campo magnético. E de **grupo controle** o grupo de sementes que recebeu água do mesmo lote, não exposta ao campo magnético e que passou pelos mesmos processos de manipulação.

4.3.1 Germinação e desenvolvimento em campo

Dois experimentos foram realizados em “campo” a fim de poder acompanhar o ciclo completo do vegetal e ter uma visão mais realista da influência da água tratada em campo magnético no desenvolvimento dos vegetais. Estes foram realizados diretamente em solo, sem repetições devido ao longo tempo necessário para sua preparação e acompanhamento.

a. Trigo

Este experimento foi realizado segundo o procedimento descrito na secção 4.1.a, utilizando o arranjo 1A, Figura 8, para a exposição da água ao campo magnético.

O início da germinação e a quantidade de sementes de trigo germinadas foram estatisticamente iguais nos dois canteiros. A diferença se deu na altura, no “vigor” (plantas de aparência mais vigorosa) e no tamanho final das espigas de trigo produzidas. As plantas do canteiro que recebeu água tratada no campo magnético apresentaram altura média 30% superior do que as do grupo controle. O tamanho das espigas também foi notavelmente maior no grupo tratado, cerca de 40% superior ao grupo controle, como pode ser observado na Figura 14.

Além das diferenças reportadas, a homogeneidade de alturas das plantas no grupo tratado ressalta à observação visual das plantações.



Figura 14: Espigas de trigo de variedade *spp*, após a colheita. Os dois grupos ao centro foram regados durante os dez primeiros dias de plantio com água previamente exposta ao campo magnético no arranjo 1A, figura 8 (grupo tratado). Os conjuntos externos receberam água filtrada sem tratamento magnético (grupo controle).

b. Milho

Este experimento foi realizado segundo o procedimento descrito na secção 4.1.1.b, utilizando-se água filtrada e o Arranjo 2 para a exposição da água a campo magnético em fluxo contínuo.

Os resultados finais de número de plantas que nasceram e prosperaram e suas alturas podem ser observados na figura 15, onde foi feita uma ilustração na qual os tamanhos dos losangos que representam cada planta são proporcionais a seu tamanho real.

A plantação foi acompanhada ao longo de quatro meses, até a época de colheita das espigas. O aparecimento dos brotos no exterior do solo se deu na mesma época para todos os canteiros e na mesma proporção em que foram mostrados na Figura 15. O desenvolvimento das plantas até o 20º dia após a brotação foi praticamente igual; a partir daí algumas começaram a se destacar e gradualmente atingiram o tamanho ilustrado pela Figura 15.

Em relação à germinação, pode-se dizer que as sementes de milho regadas com água filtrada (grupo controle) germinaram menos, pois no canteiro 4, que recebeu apenas a água controle, houve um número significativamente menor de sementes germinadas do que nos outros três canteiros, que receberam água tratada no arranjo 2 em diferentes proporções. Por outro lado, o tamanho médio das plantas regadas com

água tratada foi significativamente menor, cerca de 40%, do que o das plantas do canteiro regado exclusivamente com água filtrada sem tratamento magnético.

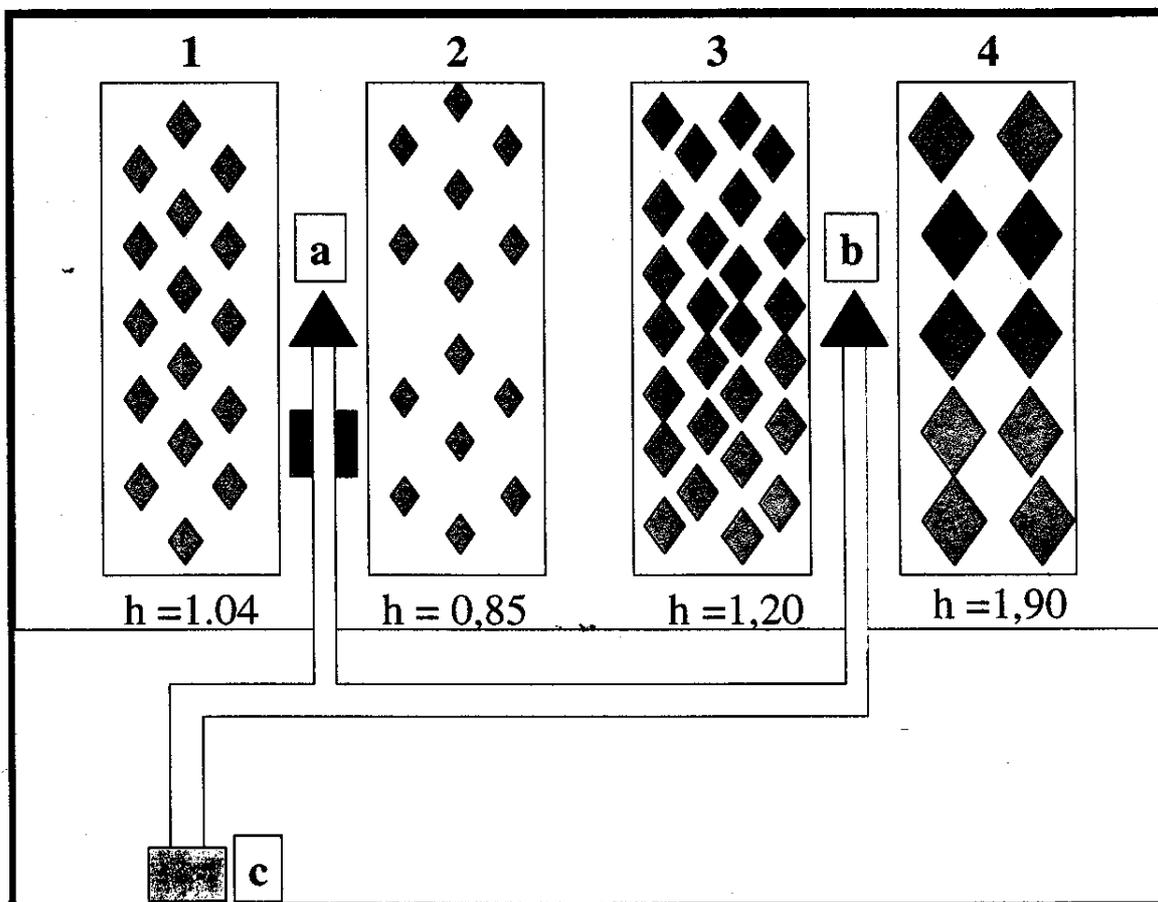


Figura 15: Ilustração do resultado obtido após 4 meses de plantio das sementes. Cada losango representa uma planta; o número de losangos e sua área são proporcionais ao obtido no sistema real. Os números 1, 2, 3 e 4 são canteiros de tamanhos iguais; a e b são aspersores fixos idênticos, exceto pelo arranjo 2, Figura 9, que foi colocado antes do aspersor a; c é o sistema de filtração apresentado na Figura 10; h é a altura média das plantas em metros.

O parâmetro utilizado para se identificar o fim do ciclo foi quando as folhas das plantas começaram a secar. O canteiro 4, regado apenas com água controle, teve 40% de suas plantas colhidas quinze dias antes das outras, por já se encontrarem prontas para colheita. Todas as outras plantas foram colhidas juntas e a diferença em relação ao tamanho da espiga, formação, resistência a ataque de insetos e vitalidade foram notáveis, entre às espigas provenientes de diferentes canteiros.

As espigas colhidas no canteiro 4 na mesma época da colheita dos outros canteiros são mostradas nas Figuras 16 e 17. Pode-se notar que estas aparentam ser

espigas normais, saudáveis e bem formadas; seu tamanho médio é de 20 cm de comprimento. O fato dessas espigas não serem maiores, mais graúdas, se deve ao fato de que as plantas foram semeadas em solo relativamente pobre e não adubado adequadamente ao plantio de milho.

As espigas colhidas nos canteiros 2 e 3 têm em média as mesmas características, por isso são mostradas em uma mesma amostra média, representativa dessas espigas, na Figura 18. O comprimento médio dessas espigas foi de 12 cm; verifica-se que algumas delas são mal formadas e outras não se desenvolveram, em geral não têm aparência saudável e normal. Foram colhidas 14 espigas no canteiro 2, e 26 no canteiro 3, perfazendo um total de 40 espigas colhidas nesses dois canteiros.

No canteiro 1 foram colhidas 16 espigas, com comprimento médio de 8 cm; uma amostra representativa destas é mostrada na Figura 19. Percebe-se que todas as espigas deste canteiro foram mal formadas, apesar de já estarem na época de colheita, pois os "cabelos" já estavam escuros e suas folhas haviam começado a secar e não há quase a formação de grãos de milho. Enfim, as espigas produzidas neste canteiro parecem estar muito fora da normalidade.

Na Figura 20 pode-se notar a diferença entre os três tipos de espigas produzidas. A única que tem aspecto normal é a que não foi regada com água tratada em campo magnético. A Tabela 3 resume os resultados obtidos nestes experimentos.

Tabela 3: Espigas de milho produzidas nas plantações de milho nos canteiros 1, 2, 3 e 4.

Canteiro	Tipo de água	Quantidade de espigas	Tamanho médio das espigas (cm)
1	Tratada*	16	8
2 e 3	Diluição da tratada**	40	12
4	Controle***	10	20

*água exposta ao campo ao magnético; **mistura da água exposta e não exposta ao campo magnético;

***água que não foi exposta ao campo magnético



Figura 16: Foto de uma amostra representativa das espigas colhidas no canteiro 4.



Figura 17: Foto comparativa de uma amostra representativa das espigas colhidas: à esquerda no canteiro 1, ao centro nos canteiros 2 e 3 e à direita no canteiro 4.



Figura 18: Foto de amostra representativa das espigas colhidas no canteiro 2 e 3.



Figura 19: Foto de uma amostra representativa das espigas colhidas no canteiro 1.



Figura 20: Foto comparativa de uma amostra representativa das espigas colhidas: a esquerda no canteiro 1, ao centro no canteiro 3 e a direita no canteiro 4.

4.3.2 Germinação e desenvolvimento em laboratório

a. Experimento 1

Neste experimento o arranjo 1B, Figura 8, foi o adotado para exposição da água desionizada ao campo magnético. Com esse arranjo já se vinham obtendo paralelamente resultados favoráveis em alterações de propriedades físico-químicas, publicados em [50].

As sementes utilizadas foram de trigo BRS - 121. O grupo tratado foi regado com diluição de uma parte em cinquenta de água desionizada (1:50) previamente tratada no arranjo 1B, em água desionizada do mesmo lote. Foram realizadas 5 repetições, cada uma delas em triplicata, com o sistema de germinação 4.

Não se percebeu aumento significativo no número de sementes germinadas e nem no número de vegetais normais produzidos. No entanto, percebeu-se que a quantidade de plântulas que já haviam emitido as folhas primárias era maior nos grupos tratados do que nos grupos controles.

Esta diferença de desenvolvimento, se confirmada quantitativamente, indicaria que as sementes que recebiam água tratada em campo magnético se desenvolveriam mais rapidamente do que as outras. Optou-se então por se realizar um experimento mais quantitativo, o experimento 2.

b. Experimento 2

Neste experimento também se utilizou diluição de 1:50 de água exposta no campo magnético segundo o Arranjo 1B, em água desionizada. Foram realizadas 3 repetições, utilizando-se o sistema de germinação 3 e continuou a serem utilizadas as sementes de trigo BRS-121.

Em todos os ensaios verificou-se que a produção de plantas normais no grupo tratado era em média 7 % superior ao grupo controle e que a quantidade de sementes germinadas e dormentes nos dois casos eram próximas, como pode ser verificado na Tabela 4. A massa fresca média de vegetal produzida pelo grupo tratado é também superior em 9 % em relação à massa fresca produzida pelos vegetais do grupo controle. Além disso, é nitidamente notável (visualmente) maior homogeneidade no estado de desenvolvimento das plântulas no grupo tratado, como o tamanho das raízes e partes aéreas.

Do ponto de vista estatístico, utilizando o ábaco citado no item 3.3.4, a quantidade de sementes germinadas nos grupos tratado e controle são iguais. No entanto, uma certa tendência de melhoria no desenvolvimento do grupo de sementes tratado é notada em relação ao controle.

Tabela 4: Classificação de geminação das plantas geradas no experimento 3

Classificação da germinação	Grupo controle (%)	Grupo tratado (%)	Teste de confiança com 95 %*
Normais	69,5	76,5	Iguais
Anormais	22,5	19	Iguais
Sementes Dormentes	5	2	Iguais
Sementes Mortas	1,5	1,5	Iguais

* Utilizando o ábaco, item 3.3.4 [107]

A fim de ratificar a tendência observada idealizou-se um novo experimento análogo, porém utilizando um outro tipo de semente que tivesse menor quantidade de reservas nutritivas que as sementes de trigo. Assim, ao acabar a reserva nutritiva da semente dever-se-ia observar rapidamente o definhamento e morte das plântulas geradas no processo de germinação, pois o substrato e água utilizada (desionizada) não ofereciam nutrientes para promover seu desenvolvimento. Nessa condição crítica de desenvolvimento, provavelmente seria possível notar se o tratamento traria algum favorecimento ao desenvolvimento do vegetal.

c. Experimento 3

Para testar a hipótese levantada, foram adotadas sementes de rabanete (*Raphanus sativus*). A massa de sua semente é, em média, 5 vezes menor que a de trigo, sua velocidade de eclosão é um pouco maior do que a de trigo e a altura e massa de vegetal produzidas pelas sementes entre 5 a 8 dias após o plantio são praticamente iguais às produzidas pelas sementes de trigo.

A água testada neste experimento foi também uma diluição de uma parte para cinquenta de água tratada em campo magnético segundo o arranjo 1B, em água desionizada. Foram realizadas três repetições, utilizando o sistema de germinação 2.

As condições de umidade, temperatura e luminosidade foram as propiciadas naturalmente pela variação climática, mas foram idênticas para o grupo de controle e o tratado. O fato de se trabalhar fora de condições padrão para a germinação e desenvolvimento das plântulas e mais perto de uma variação climática natural é proposital, pois nestas condições a vitalidade e vigor das sementes são postas à prova e pode-se avaliar melhor as possíveis diferenças entre os grupos testados.

As sementes de rabanete que receberam água tratada não apresentaram diferença na taxa de germinação, e nem na observação do início e fim das eclosões das sementes, em relação ao grupo controle. Porém, as plântulas produzidas no grupo tratado mostraram-se com maior vigor (considerando a abordagem a respeito de vigor de Popinichin [112]), uma vez que no sexto dia após o plantio estas plantas encontravam-se eretas, permanecendo assim até o oitavo dia, enquanto que as plantas do grupo controle passaram por um processo de definhamento e morte a partir do sexto

dia. Essas evidências foram registradas fotograficamente e podem ser observadas nas Figuras 21 e 22.



Figura 21: Foto de uma amostra das plântulas de rabanete após 6 dias de germinação. À esquerda: grupo controle (plântulas resultantes do sistema regado com água desionizada); à direita: broto resultante do sistema regado com água exposta a campo magnético (arranjo 1B, Figura 8), em diluição 1:50.



FIGURA 22: Plântulas de rabanete após 6 dias do plantio. À esquerda: grupo controle (sementes regadas com água desionizada); à direita: sementes tratadas com água exposta a campo magnético (arranjo 1B, Figura 8) em diluição 1:50 em água desionizada.

d. Experimento 4

A germinação e desenvolvimento de sementes de trigo BRS -121 foram avaliados, utilizando-se o sistema de germinação 4, sempre em duplicata, e o arranjo 1C, Figura 8 foi utilizado para expor água desionizada ao campo magnético.

Nas 15 repetições realizadas, notou-se primeiramente maior homogeneidade na altura das plantas produzidas pelo grupo tratado, Figura 23. Além disso, notou-se também a tendência de as sementes do grupo tratado sempre terminarem a fase de emissão de radículas e parte aérea antes das sementes do grupo controle, entre 22 a 36 horas para o grupo tratado e entre 22 a 42 horas para o grupo controle. A quantidade de sementes germinada que conduziram à formação de plantas normais também se mostrava significativamente superior no grupo tratado. A quantidade de sementes dormentes encontradas no grupo controle sempre foi superior à encontrada no grupo tratado. A análise dos resultados deste experimento é mostrada conjuntamente com a do experimento 5.

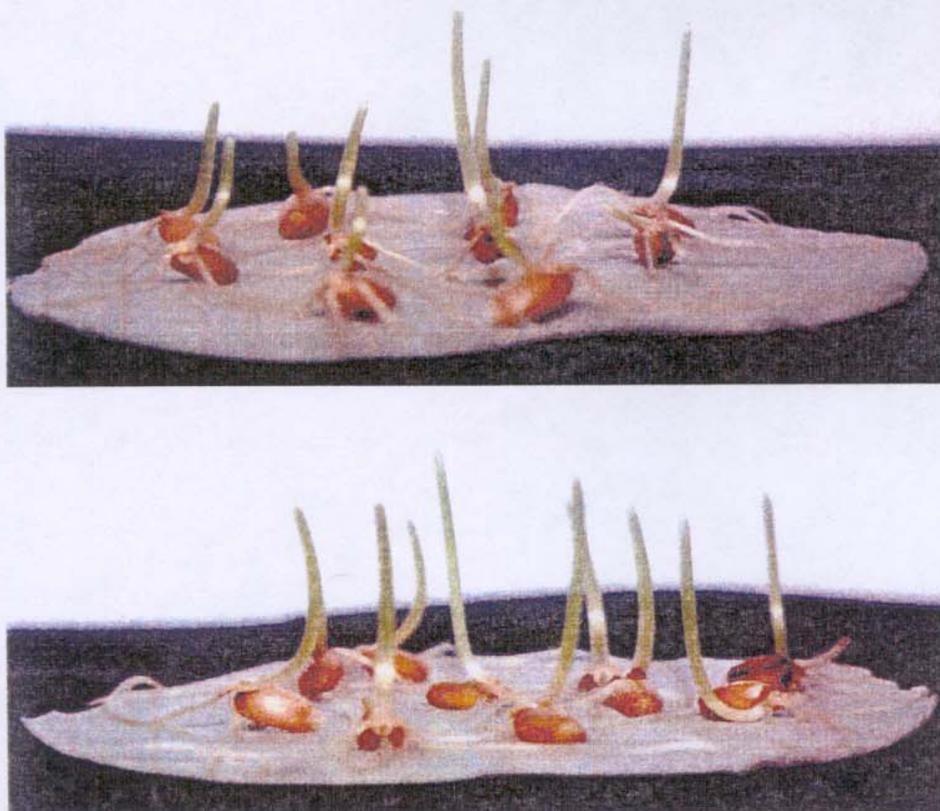


Figura 23: Germinação de sementes de trigo três dias após o plantio. Acima: receberam água desionizada; Abaixo: receberam a mesma água tratada em campo magnético, segundo arranjo 1C, Figura 8.

e. Experimento 5

A fim de realizar uma análise mais quantitativa dos resultados na questão da homogeneidade e de aumentar o número de sementes avaliadas, planejou-se outro experimento análogo ao anterior. Este foi realizado em estufas com temperatura, luminosidade e umidade controlada na FEAGRI. Ao invés de 10 sementes, 42 sementes foram arranjadas em placa de Petri de 14 cm de diâmetro, seguindo o mesmo procedimento do sistema de germinação 4. A quantidade de sementes utilizada foi limitada pelo volume de água tratada disponível e pela distância mínima necessária entre as sementes, segundo as normas [105].

Transcorridos 3 dias do plantio, fez-se a contagem de sementes, e com o auxílio de lupa, pinça e bisturi, dentro de uma campânula com umidade saturada, separou-se a parte aérea e raiz produzidas por cada semente, tomando-se a massa de cada conjunto. Tomou-se o cuidado de realizar a operação rapidamente para não haver perda de água e para a continuação do desenvolvimento dos vegetais não ser fonte de erro significativo para as medidas. O resultado deste experimento é apresentado na Figura 24, em histograma que caracteriza a distribuição das massas de plantas frescas produzidas pelos dois grupos. Uma análise estatística descritiva de massa dos brotos foi realizada e é apresentada na Tabela 5.

Analisando-se os dados obtidos, percebe-se que a média das massas de plântulas produzidas nos dois grupos não são significativamente diferentes, apesar de o grupo tratado apresentar maior média do que o controle. O histograma apresentado mostra que o grupo tratado apresentou maior homogeneidade na massa de plantas produzidas. Para ilustrar melhor a tendência observada, traçou-se a curva média a partir dos pontos centrais de cada classe apresentada pelo histograma, com auxílio do software *Origin* [113], Figura 25. Observando essas curvas, percebe-se que a curva de distribuição populacional de massa vegetal gerada pelo grupo tratado se assemelha a uma distribuição normal (gaussiana), com alta tendência à centralidade dos dados. Já a curva gerada pelo grupo controle não tem a mesma tendência à centralidade.

Este resultado é costumeiramente verificado visualmente nos outros experimentos, e neste é exibido de forma quantitativa pelo histograma.

Tabela 5: Estatística descritiva das massas de plantas produzidos nos grupos controle e tratado, 3 dias após o plantio

	Controle - massa das sementes (mg)	Tratado - massa das sementes (mg)
Média	16,9	17,5
Mediana	17,5	16,0
Desvio padrão	6,94	6,02
Variância	48,13	36,25
Somatória das massas	708,3	735,1

Os critérios de classificação das plântulas em normais ou anormais, segundo as normas [105], são costumeiramente aplicados quando se faz a contagem das sementes de trigo no quarto e oitavo dia após o plantio. Como este experimento foi planejado para durar apenas 3 dias, a contagem foi feita na sua finalização. A contagem e classificação das germinações são apresentadas conjuntamente, para todos os testes realizados nos experimentos 4 e 5, na Tabela 6, para um total de 342 sementes em cada grupo.

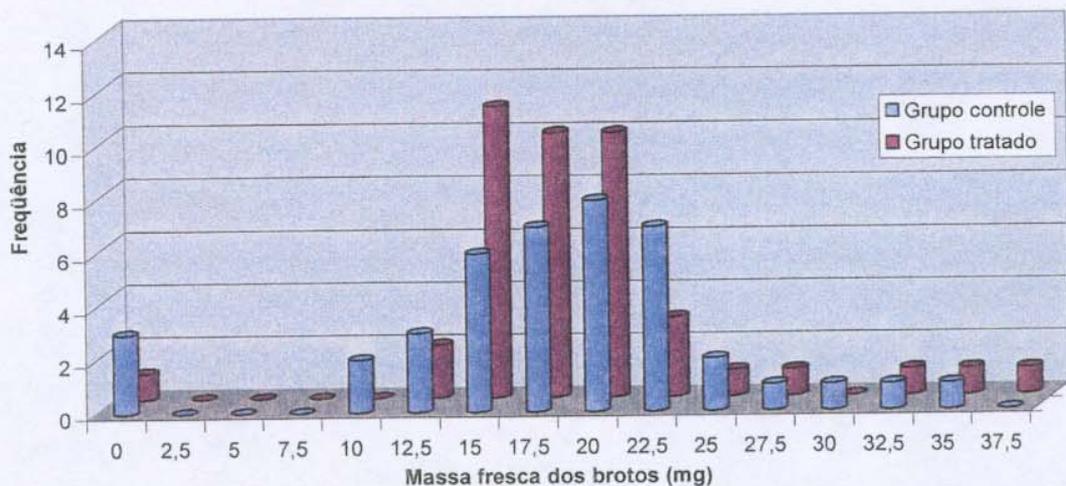


Figura 24: Histogramas obtidos a partir das massas dos brotos produzidos pelos grupos controle e tratado.

Na Tabela 6, é possível verificar que o número de plântulas normais produzidas pelo grupo tratado é 20 % superior do que as produzidas pelo grupo controle com um nível de confiança de 95 %. A quantidade de sementes dormentes remanescentes nos dois casos também é significativamente diferente.

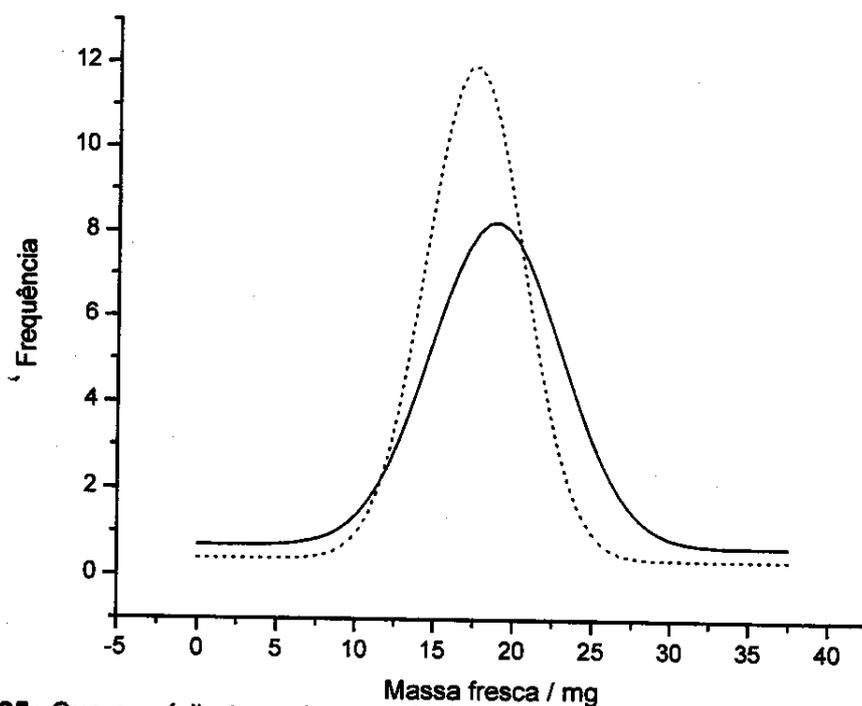


Figura 25: Curva média traçada a partir dos pontos centrais de cada classe apresentada pelo histograma na Figura 24. A curva pontilhada corresponde ao grupo tratado e a outra ao grupo controle.

Tabela 6: Classificação e comparação da germinação das sementes do grupo tratado e controle

Classificação da germinação	Grupo tratado (%)	Grupo controle (%)	Teste de confiança com 95 %*
Normais	89,2	68,7	Diferentes
Anormais	7,3	21,4	Diferentes
Sementes Dormentes	1,2	7,3	Diferentes
Sementes Mortas	2,3	2,6	Iguais

* As médias obtidas foram classificadas em diferentes ou iguais com base no ábaco sugerido por [107], item 3.3.4

Nos experimentos 4 e 5 a água tratada em campo magnético, além de propiciar maior homogeneidade no tamanho das plântulas produzidas, aumentou o número de plântulas normais geradas e quebrou a dormência do lote de sementes utilizado.

4.3.3 Calorimetria de germinação

A calorimetria é um tipo de técnica que permite determinar a quantidade de energia térmica total liberada ou consumida por um sistema.

Os avanços recentes da instrumentação permitem sensibilidade e reprodutibilidade suficientes para detectar pequenas variações de temperatura (da ordem de 1 mK) [114]. Devido a essas facilidades, a calorimetria vem se tornando uma técnica poderosa para monitorar o crescimento e desenvolvimento de microorganismos e vegetais, bem como a germinação de sementes [114 -117].

No caso da germinação das sementes, a produção de energia está relacionada com a respiração aeróbica, que consome carboidratos e oxigênio atmosférico e produz gás carbônico e água, de maneira altamente exotérmica, mostrada segundo a equação 2 para o caso da glicose (mais de 50% da energia liberada é armazenada na forma de ligação de fosfato nos ATPs) [112]. Pode-se relacionar a taxa de liberação de calor pelo vegetal diretamente com a sua velocidade de desenvolvimento, e mudanças nessa taxa, com mudanças nas etapas de desenvolvimento em que este se encontra. É fato conhecido na fisiologia vegetal que a cada etapa do desenvolvimento vegetal está relacionada uma diferente taxa de respiração [112,118].

equação 2, respiração celular aeróbica:



O calorímetro utilizado é um microcalorímetro isotérmico fabricado pela Thermometrics, modelo TAM 2277. Seu funcionamento é baseado em termopilhas, que com o auxílio de amplificadores elétricos mede a diferença de potencial elétrico produzida entre as placas semicondutoras termoelétricas, proporcionalmente à variação de temperatura sofrida pelo sistema. Através de calibrações elétricas e químicas, pode-se estabelecer uma escala para a diferença de potencial produzida em relação ao calor transferido através das placas da termopilha; como as medidas são feitas de forma contínua, a taxa de produção de calor por unidade de tempo é fornecida [114].

Este tipo de microcalorímetro possui uma cela de referência que tem a função de descontar as variações térmicas inerentes ao sistema.

O procedimento adotado para se fazer o plantio das sementes de trigo nas celas calorimétricas é descrito no sistema de germinação para calorimetria, item 4.2.5.

Diversos ensaios preliminares foram feitos para se avaliar a escala de amplificação de sinal mais adequada para o registro dos dados e o tempo de estabilização da linha base a partir da introdução da cela calorimétrica com o sistema de germinação e as sementes em atividade. Além disso, avaliou-se a flutuação de linha base das medidas com o sistema completo montado sem a adição das sementes.

A partir destes estudos chegou-se às seguintes conclusões: a flutuação de linha base de um branco do sistema, avaliada durante 2 dias, oscilou em, no máximo, 10 μW ; a flutuação da linha base do aparelho, após introduzida a cela calorimétrica e com a germinação em andamento, leva em torno de duas horas para se estabilizar; a produção de calor de dez sementes de trigo durante o processo de germinação e desenvolvimento atinge a potência máxima permitida na maior escala do aparelho (3000 μW), por volta de quatro dias após o plantio;

Mediante as observações anteriores, foram adotados os seguintes parâmetros e procedimentos experimentais em todos os experimentos realizados:

- A escala de amplificação de sinal escolhida é de 0 a 3000 μW e o intervalo de aquisição de dados adotado é de 60 s;
- A cela de referência é colocada no canal de referência pelo menos quatro horas antes do início do experimento, tempo superior ao necessário para a estabilização da linha base;
- O início da contagem de tempo de germinação é marcado a partir do momento que a água é adicionada às sementes na cela de germinação;
- Duas horas após a cela de germinação ser introduzida no canal de amostra do calorímetro, estando a linha base já estabilizada, é realizada a calibração elétrica, que consiste na produção de calor a uma potência constante de 2950 μW na cela de amostra, fazendo-se passar corrente elétrica por um resistor. Quando o fluxo de calor registrado pelo calorímetro atinge estabilidade, deixa-se transcorrer mais 30 min. e faz-se cessar a produção de calor pelo resistor; o fluxo de calor registrado tende rapidamente ao valor inicial da linha base;

- Depois de transcorridas de 4 a 6 horas a partir do plantio, inicia-se o registro de calor de germinação produzido pelas sementes (o tempo de início varia em função do tempo necessário para estabilizar a linha base).
- Transcorridas 72 horas finaliza-se o processo, avaliando-se visualmente a quantidade plantas que germinaram; caso o número de sementes germinadas, independente de se normais ou anormais, seja menor que dez, faz-se a normalização do sinal obtido, proporcional ao que seria gerado por dez sementes.
- As correções dos valores registrados devido à linha base, calibração elétrica e número de sementes germinadas são feitas com o auxílio de uma planilha de cálculos desenvolvida no software Origin [113], bem como os gráficos e cálculos das integrais das curvas produzidas.

O primeiro experimento completo, realizado depois de estabelecidos os parâmetros descritos, foi conduzido por cinco dias, Figura 26. Aparentemente a taxa de calor produzida pelas sementes tende a um valor assintótico com mais dias de desenvolvimento. Este valor não conseguiu ser determinado, pois por volta do quinto dia as plântulas atingem a tampa da cela calorimétrica, inviabilizando a continuação do experimento. Todos os outros experimentos realizados foram conduzidos até o terceiro dia a partir do plantio, analogamente ao tempo também adotado no experimento 4 e 5, uma vez que o processo de eclosão das sementes ocorre entre o primeiro e segundo dia. No total foram realizados três repetições dos ensaios de medidas de calor de germinação com o grupo controle, cuja reprodutibilidade pode ser verificada na Figura 27.

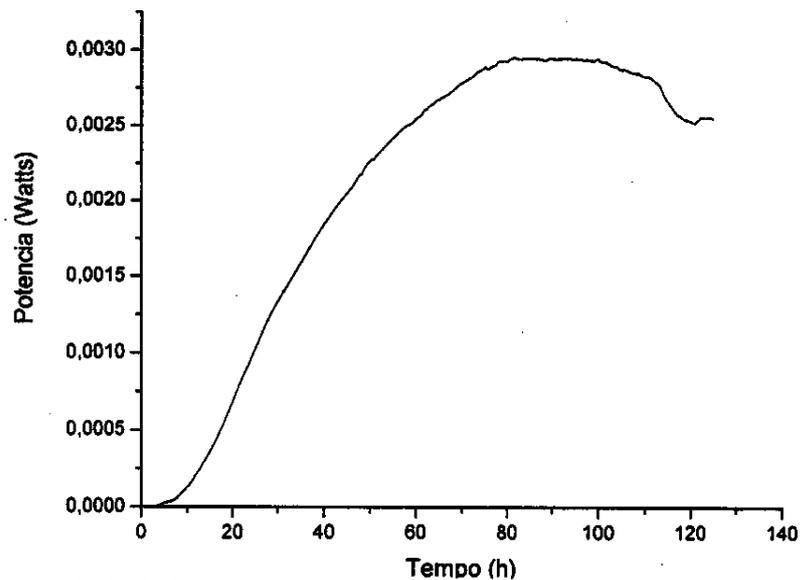


Figura 26: Curvas calorimétricas obtidas a partir da germinação de 10 sementes de trigo. O experimento é acompanhado até o 5º dia.

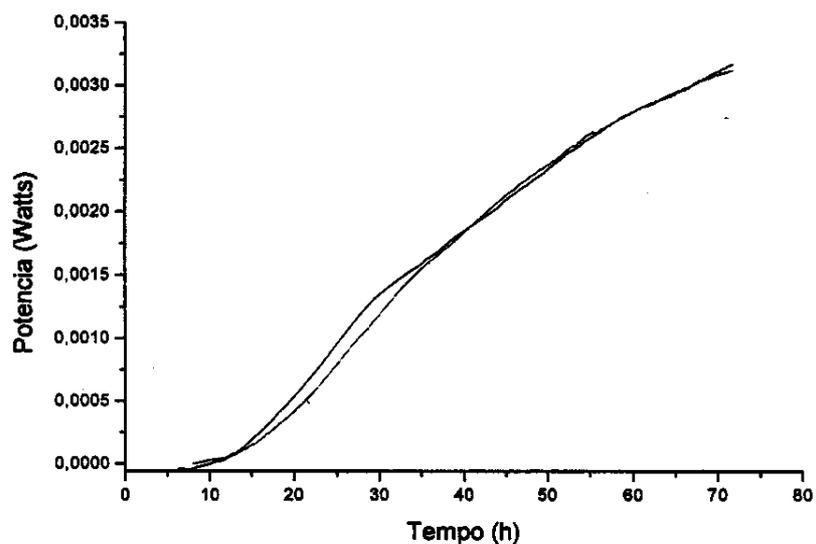


Figura 27: Curvas calorimétricas obtidas a partir de dois experimentos com o grupo de controle. Cada um corresponde à germinação de 10 sementes de trigo.

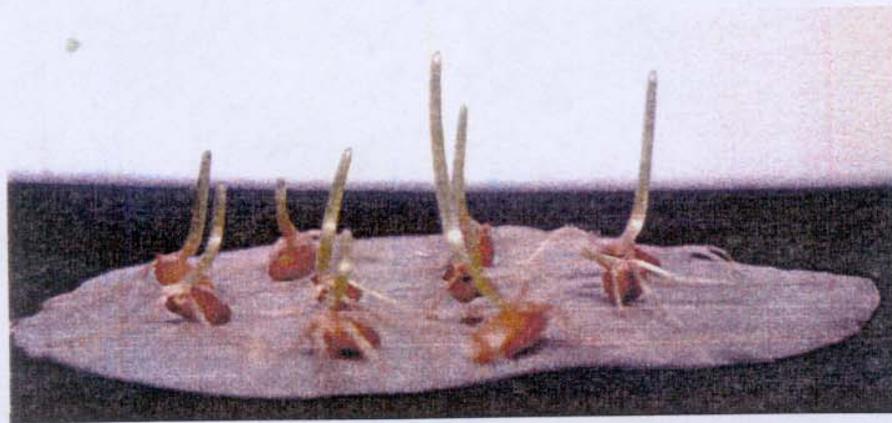
Analisando as curvas relativas às taxas de calor produzido pelo processo de germinação nos grupos tratado e controle, Figura 28B, pode-se verificar que, por volta de 30 horas, as curvas apresentam uma mudança de comportamento. Esta mudança é muito mais acentuada no grupo tratado que no grupo controle, o que pode indicar que as sementes do grupo tratado passaram de uma etapa de desenvolvimento a outra mais conjuntamente.

Acima de 35 horas, a taxa de produção de calor tende a se linearizar nos dois casos. Esta é a etapa em que ocorre o desenvolvimento das estruturas vegetais já formadas, como alongamento das raízes e epicótilos. No intervalo de 35 a 65 horas o grupo controle libera calor a uma taxa de $42 \mu\text{W}\cdot\text{h}^{-1}$ e o grupo tratado, a $26 \mu\text{W}\cdot\text{h}^{-1}$. Ou seja, a taxa de liberação de calor pelo grupo controle é 65 % mais elevada.

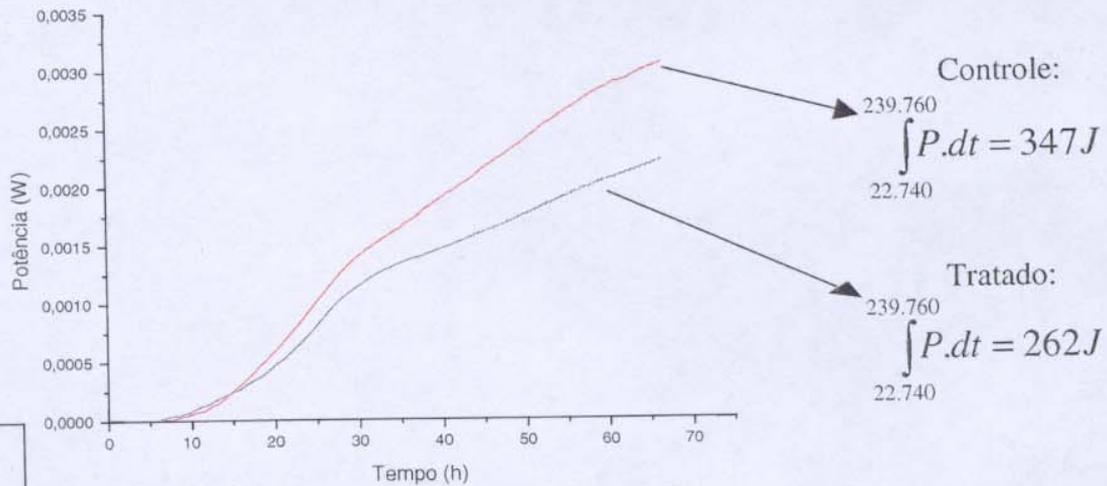
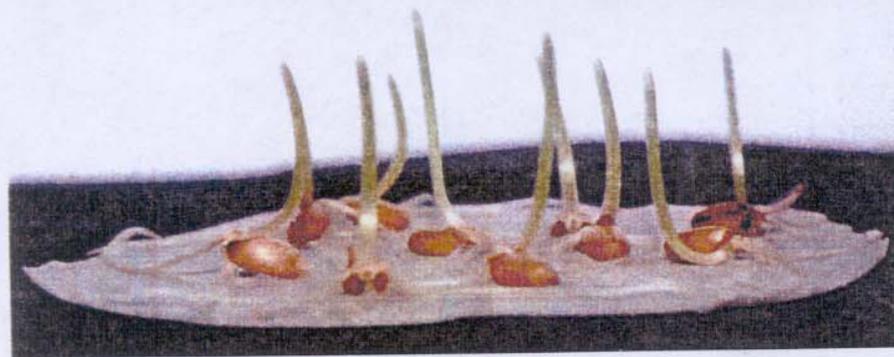
A liberação total de energia durante todo o intervalo avaliado foi de 347 J para o grupo controle e 262 J para o grupo tratado. Esta foi calculada pela integral da função de potência obtida pelo termograma, $P(t)$, e mostrada na Figura 28B. A diferença na produção de energia entre os dois grupos permitiria fazer a seguinte suposição:

- as sementes do grupo tratado queimam mais lentamente suas reservas energéticas e por isso as plantas geradas conseguem sobreviver um tempo maior sem a necessidade de consumir nutrientes externos, como o demonstrado pelo Experimento 4, Figura 21 e 22, com as sementes de rabanete. Ou seja, a energia liberada no desenvolvimento das sementes do grupo tratado é menor porque ela é mais bem aproveitada no crescimento e desenvolvimento do próprio vegetal.

Apesar de o experimento ter produzido até o momento resultados reprodutivos, Figura 27, para se consolidar as tendências apontadas e as diferenças entre os grupos, seria necessário realizar um maior número de repetições do experimento no microcalorímetro.



A



B

Figura 28: Germinação de sementes de trigo três dias após o plantio. **A:** Experimento 6; acima: sementes de trigo regadas com água desionizada (controle); abaixo: sementes de trigo regadas com água exposta a campo, segundo a arranjo 1C, Figura 8 (esta figura já foi apresentada anteriormente, mas está sendo repetida para possibilitar a comparação). **B:** Fluxo de calor em função do tempo liberado por 10 sementes de trigo a 25 °C, no processo de germinação e desenvolvimento em água desionizada e tratada em campo magnético até o 3º dia. (o processo compreende as etapas de germinação, emissão das raízes e parte aérea, e início do alongamento das plântulas).

4.4 Considerações gerais sobre os experimentos de germinação

Nos primeiros experimentos de germinação e desenvolvimento realizados em laboratório e apresentados neste capítulo, a água tratada em campo magnético provocou um desenvolvimento mais homogêneo dos vegetais. No entanto, a diferença no número de sementes germinadas somente se mostrou relevante quando foram utilizadas sementes com menor taxa de germinação.

Tais resultados serviram de um forte indício da ação da água desionizada previamente exposta a campos magnéticos em sistemas biológicos; persistiu-se, contudo, no intento de poder apresentar sistemas padronizados e comparáveis aos testes habituais e oficiais de avaliação da germinação de sementes. Isto foi atingido pelos experimentos 4 e 5, nos quais foi possível quantificar o efeito de homogeneidade verificado nos demais experimentos e evidenciar diferenças significativas no número de plantas normais produzidas e na quebra de dormência provocada pela água tratada em campo magnético.

A tendência à homogeneidade observada nos experimentos e o tempo de "sobrevida" observado nas plântulas de rabanetes, experimento 3, devem estar relacionados com uma regulação cinética dos processos metabólicos usuais do vegetal. Enfim, o tratamento avaliado parece agir em sinergismo com o desenvolvimento natural do vegetal, incentivando o que é de se esperar que aconteça quando as sementes têm condições ideais para seu desenvolvimento.

Certamente, esta hipótese formulada não encontra estudos suficientes para ser comprovada ou contestada; para isso seriam necessários estudos mais elaborados, focando-se na bioquímica do desenvolvimento vegetal.

Com o propósito de subir mais um degrau no entendimento do fenômeno, realizou-se um experimento para medir o calor de germinação. A medida de calor de germinação está relacionada com a respiração e o metabolismo vegetal. As plantas que receberam água tratada em campo magnético no arranjo 1C apresentaram menor taxa de liberação de calor e, durante todo o período monitorado, 24 % a menos de energia térmica foi liberada, em comparação ao grupo controle.

Após a eclosão, ou seja, quando as raízes e parte aérea já surgiram e passam por um processo de alongamento, percebeu-se alguma mudança no desenvolvimento dos vegetais quando receberam água tratada em campo magnético.

Capítulo 5:

Caracterização físico-química da água tratada em campos magnéticos

No capítulo anterior, demonstrou-se que a água, depois de exposta a campos magnéticos em alguns dos arranjos propostos, Figuras 8 e 9, pôde alterar o desenvolvimento de vegetais. Desta maneira, é pertinente tentar responder as seguintes questões:

O que estaria ocorrendo com a água tratada em campo magnético, que seria capaz de alterar o desenvolvimento de vegetais?

Se somente tratamentos físicos são empregados e, portanto, a composição química da água não se altera, seria de esperar que ao menos suas propriedades físico-químicas se alterassem. Seria possível detectar tais alterações a partir da caracterização de algumas propriedades físico-químicas da água após o tratamento magnético empregado?

A fim de contribuir para a obtenção das respostas dessas questões, algumas das propriedades físico-químicas da água desionizada tratada em campo magnético foram medidas sistematicamente e comparadas a um grupo de controle do mesmo lote de água desionizada, analogamente ao caso dos vegetais.

As possibilidades de investigação nesta área são muito amplas. Por isso foram escolhidos alguns parâmetros para serem monitorados sistematicamente em todos experimentos realizados, e outros para se fazer algumas medidas exploratórias. Medidas de tensão superficial, condutividade elétrica e diferenças espectrais de absorção de ultravioleta foram obtidas constantemente para todos os tratamentos empregados; exploratoriamente, as seguintes medidas foram realizadas: índice de refração, temperaturas de fusão e de ebulição e espectros de absorção de infravermelho, infravermelho próximo e luz visível.

Devido à importância dos resultados obtidos por espectroscopia de ultravioleta (UV), dedicou-se um subcapítulo especial para tratar destas medidas no final deste capítulo.

Os resultados de condutividade elétrica, tensão superficial e absorção de UV que serão apresentados correspondem à média dos resultados de 8 a 20 repetições de cada experimento. No caso das outras propriedades avaliadas, foram realizadas repetições suficientes para concluir se existia ou não uma tendência observada naquelas medidas. Nesses casos, foram realizados pelo menos três repetições de cada experimento. Para todas as medidas, foi calculado o desvio padrão amostral e estimado

o intervalo de confiança das médias obtidas a partir das médias de todas as repetições experimentais, utilizando-se a distribuição t de Student com 99 % de confiança. Dessa maneira, foi possível decidir se havia ou não diferença significativa entre as medidas realizadas para a água exposta ao campo magnético e as realizadas para a água não-exposta.

5.1 Medidas físico-químicas

5.1.1 Tensão superficial

A tensão superficial de líquidos γ é uma propriedade que se relaciona diretamente com a energia de coesão intermolecular na superfície do líquido. É dada como a energia por unidade de área no plano de uma interface entre um líquido e um gás, que resiste ao aumento de área dessa superfície [18]. Pode ser relacionada à energia de Gibbs de superfície por unidade de área, equação 3 [18, 119]. Sua unidade no S.I. é dada em mN.m^{-1} .

equação 3:
$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T} = \gamma$$

onde γ é a tensão superficial; G é a energia livre da superfície; A é a área superficial.

A água apresenta um valor de tensão superficial elevado, que se deve à sua forte interação intermolecular. Outras substâncias que têm menor interação intermolecular do que a água, como o hexano e o etanol apresentam valores de tensão superficial muito menores quando comparados a água, 20,44 e 24,05 mN.m^{-1} , respectivamente [120] a 25° C.

A tensão superficial foi medida utilizando-se o método do anel, em um tensiômetro da marca Fisher Scientific, modelo 20. O anel utilizado é de platina, de diâmetro interno de 18,86 mm e externo de 19,21 mm. O equipamento utilizado é uma balança de torção que mede a força de desprendimento do anel da superfície do líquido. A força medida se relaciona com a tensão superficial pela equação 4.

equação 4:
$$F_x = 2(2\pi r \gamma) = 4\pi r \gamma$$

onde r: raio do anel; γ : tensão superficial; o fator 2 surge do fato de que duas superfícies líquidas são rompidas, a do lado interno e a do lado externo do anel; F_x é a força necessária para desprender o anel da superfície líquida, na direção x, perpendicular à superfície do líquido.

No entanto, a equação 4 não leva em conta alguns fatores importantes, como espessura do anel, imperfeições em sua circunferência e volume de líquido levantado pelo anel antes do rompimento. Por isso, utilizou-se o método de comparação para aferir os valores de tensão superficial que foram medidos pelo tensiômetro. Comparou-se o valor da água desionizada a 25 °C encontrado na literatura [120], que é de 72,14 mN.m⁻¹, com as médias dos valores de tensão superficial obtidos experimentalmente com este tensiômetro e calculou-se um fator de correção, segundo a equação 5. O valor médio medido para a água desionizada foi de 77,7 mN.m⁻¹. Verificou-se que as medidas apresentam alta reprodutibilidade: de um conjunto de 20 medidas, 18 resultam em 77,7 mN.m⁻¹ e apenas duas em 77,6 mN.m⁻¹.

equação 5

$$f = \frac{\gamma}{T_L}$$

onde f = fator de correção; γ = valor de tensão de água da literatura; T_L = tensão lida no tensiômetro.

O fator de correção obtido foi de 0,9284, com o qual multiplicou-se o valor obtido no tensiômetro para se obter o valor real de tensão superficial.

Os resultados de tensão superficial obtidos são apresentados na Tabela 7. Percebe-se que as amostras de água expostas ao campo magnético nos Arranjos 3 e 1A não apresentaram diferenças significativas na sua tensão superficial quando comparadas ao controle. As amostras expostas nos arranjos 1B e 1C apresentaram uma queda de 0,1 mN.m⁻¹ com relação ao controle. Esta diferença, apesar de pequena, é significativa com 99 % de confiança, segundo o teste-t.

Medidas cuidadosas mostraram variações progressivas na tensão superficial com o tempo, no conjunto de valores a partir dos quais foram calculadas as médias apresentadas na Tabela 7 para a água tratada em campo magnético.

Os desvios padrão de todas as amostras controle foram zero, considerando o número de algarismos significativos das medidas. Os desvios padrão das amostras tratadas foram 0,1 mN.m⁻¹ e 0,2 mN.m⁻¹. A existência de diferenças entre os desvios padrão das amostras tratadas em relação ao grupo controle sugere que a tensão superficial das amostras tratadas em campo magnético se comporta de maneira diferente da água desionizada, pois apresenta maiores flutuações durante as medidas do que a do grupo controle.

A maior flutuação das medidas de tensão superficial deve estar relacionada à instabilidade das alterações provocadas na água após tratamento em campo magnético.

Tabela 7: Resultados obtidos para as medidas físico-químicas

	Tensão superficial / mN.m ⁻¹			Condutividade elétrica / μS.cm ⁻¹			Espectros de UV	
	\bar{X}	S	Teste-t (99% confiança)	\bar{X}	S	Teste-t (99% confiança)	Figura	Faixa com aumentos de absorção significativos*
Arranjo 3	72,1	0,1	iguais	1,13	0,28	diferentes	35	Abaixo de 330 nm
Controle	72,1	0,0		0,67	0,24			
Arranjo 1A	72,3	0,2	iguais	3,73	1,35	diferentes	32	Entre 194 a 230 nm
Controle	72,1	0,0		0,94	0,31			
Arranjo 1B	72,0	0,1	diferentes	3,09	0,95	diferentes	33	Abaixo de 340 nm
Controle	72,1	0,0		0,79	0,08			
Arranjo 1C	72,0	0,1	diferentes	0,73	0,12	iguais	34	Abaixo de 300 nm
Controle	72,1	0,0		0,63	0,08			

Onde: \bar{X} é a média; S é o desvio padrão. * Comparativamente ao intervalo de flutuação da água desionizada mostrada na Figura 31 (calculado com o teste-t, 99% confiança); A discussão a respeito dos espectros de UV será realizada no item 5.2, onde serão apresentadas as figuras relativas aos espectros.

5.1.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de um líquido está diretamente relacionada à quantidade de íons disponíveis no meio, e à sua mobilidade. As medidas de condutividade elétrica em líquidos são feitas utilizando-se celas de condutividade.

A cela mede a resistência do líquido à passagem de corrente elétrica. Para isso é utilizado um circuito elétrico, que consiste basicamente de uma ponte de Wheatstone e um oscilador da ordem de 1 kHz, para alternar a polaridade dos eletrodos da cela [121].

A resistência elétrica é definida pela equação 6:

equação 6:
$$R = \rho \frac{L}{A}$$

onde R é resistência elétrica; ρ é resistividade da amostra; L é distância entre os eletrodos; A é área dos eletrodos.

A condutividade (K) é definida como o inverso da resistividade elétrica, equação 7.

equação 7:

$$K = \frac{L}{R \cdot A}$$

Em uma cela condutivimétrica, diversos fatores inerentes à sua geometria e a seu funcionamento são difíceis de calcular com a precisão necessária. Por isso determina-se, através da calibração com soluções padrão, normalmente cloreto de potássio [121], uma constante de cela c específica para o sistema, equação 8:

equação 8:

$$K = \frac{1}{R} \cdot c$$

onde c é a constante de cela.

Nas medidas realizadas, foi utilizado um condutivímetro da marca Micronal B-331, com resolução de $0,01 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, e cela condutivimétrica com eletrodos de platina de 1 cm^2 de área, com constante de cela de $0,558 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

A Tabela 7 mostra os valores de condutividade elétrica obtidos para os experimentos realizados. Percebe-se que, com exceção dos experimentos que utilizaram o arranjo 1C, todos os outros apresentaram aumentos significativos na condutividade elétrica, segundo o teste-t, com 99% de confiança.

No entanto, os valores dos desvios padrão das amostras de água que sofreram ação do campo magnético são significativamente diferentes, comparados aos valores dos desvios padrão de seu grupo de controle, segundo análise de variância utilizando o teste-F [122]. Se a mesma análise for empregada para comparar os desvios padrão dos diversos grupos de controle, conclui-se que não há diferenças significativas entre eles. Todos correspondem à água desionizada sem tratamento algum, apenas sujeitos aos erros aleatórios intrínsecos à medida.

Se comparados os desvios padrão das amostras de água que sofreram tratamento em campo magnético, nota-se que os tratamentos realizados pelos arranjos 1 C e 3 são diferentes entre si e também dos demais. E que os tratamentos 1B e 1A não apresentam diferenças significativas entre eles.

No caso da água desionizada utilizada, a condutividade elétrica apresentada está relacionada com gás carbônico atmosférico que foi dissolvido, traços de íons presentes, e com a própria autoionização da água (K_w), cuja contribuição é desprezível frente aos outros fatores.

A razão para estes aumentos de condutividade é desconhecida, embora já reportado em trabalhos anteriores [38]. O pH das soluções não varia antes e após o tratamento em campo magnético e não há diferença na dissolução de gases que justifique um aumento no número de íons. Portanto, o número de transportadores de carga é essencialmente o mesmo, antes e depois da ação do campo magnético.

Se for considerado o modelo de "clusters" (por exemplo, o de Frank e Wen [24]), uma explicação plausível para o aumento de condutividade é supor uma alteração no atrito viscoso sentido pelos transportadores, devido à variação no tamanho médio dos aglomerados de moléculas de água no seu trajeto. Infelizmente, este efeito não pode ser equacionado de forma simples, uma vez que o teorema de Stokes, que trata do atrito viscoso, considera apenas as dimensões do transportadores de carga.

5.1.3 Temperatura de ebulição

A temperatura de ebulição das amostras de água foi medido utilizando-se um termopar, com precisão de 0,1 °C, acoplado a uma das juntas de um balão de duas bocas que continha a amostra a ser avaliada. O aquecimento foi controlado por um reostato. Simultaneamente foi medida a pressão atmosférica local.

Todas as medidas de temperatura de ebulição realizadas foram iguais à da água desionizada, quando corrigidas em relação à pressão atmosférica local [18]. A água exposta a campos magnéticos nos arranjos propostos não apresentou diferenças no seu ponto de ebulição, que foi de 97,9 °C à pressão de 940 hPa, com precisão de 0,1 °C na medida.

5.1.4 Temperatura de fusão

Foram realizadas medidas do temperatura de fusão da água com o auxílio de um termopar digital com precisão de 0,1 °C. A amostra de água em estudo foi congelada dentro de um tubo de ensaio juntamente com o sensor (termopar) e foi deixada em

repouso para descongelar, dentro de um banho de água à temperatura ambiente. Observou-se o ponto de equilíbrio térmico quando a amostra começou a fundir.

Alternativamente, realizou-se supercongelamento da amostra de água imergindo o tubo no nitrogênio líquido e observando-se a fusão.

Não foram observadas diferenças significativas entre a temperatura de fusão da água exposta ao campo magnético nos arranjos estudados e a da água controle. Todos os pontos de fusão foram observados a 0,0 °C, com precisão de 0,1 °C.

5.1.5 Índice de refração

Foram realizadas medidas de índice de refração da água a 25 °C em um refratômetro de Abbe, da marca Carl Zeiss, modelo JENA, com precisão de leitura de 0,0001. O índice de refração de um meio é definido pela relação equação 9.

equação 9:

$$\eta_r = c / c'$$

onde: η_r é o índice de refração; c é velocidade da luz no vácuo; c' é a velocidade da luz no meio incidente

O valores de índice de refração das amostras de água expostas ao campo magnético não apresentaram nenhuma diferença daquele medido com a amostra controle.

5.1.6 Espectroscopia de Infravermelho

A molécula de água apresenta três modos vibracionais:

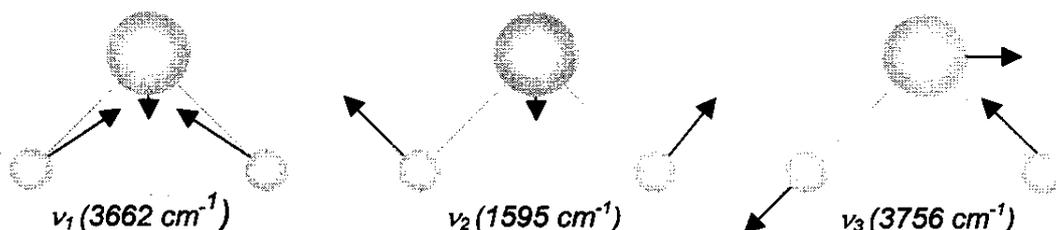


Figura 29: Modos vibracionais das moléculas de água [119]

Alguns autores associam os espectros de absorção de infravermelho (IV) da água com a população dos diversos *clusters* de água presentes [38, 123]. Seria de se esperar que, se o tratamento empregado alterasse a distribuição de tamanho dos

clusters de água, seria possível observar diferenças no seu espectro seu vibracional. Porto [38] relata aumentos de intensidade no espectro de absorção de infravermelho de água após exposição a um determinado arranjo de campo magnético, utilizando técnicas de ATR (reflexão total atenuada).

No presente estudo, obteve-se o espectro de IV da água utilizando técnicas de ATR, com o acessório *CIRCLE*[®] *cell* (*Cylindrical Internal Reflectance for Liquid Evaluation*), no espectrofotômetro Nicolet 520 –FTIR, que opera no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Obteve-se também o espectro de absorção na região do infravermelho próximo, utilizando caminhos óticos de 1,00 mm e de 0,50 mm, no equipamento da marca Perkin Elmer 16PC-FTIR, e no espectrofotômetro da Varian modelo Cary 5G, que funciona por seleção de comprimento de onda por grades de difração, com precisão de leitura de 0,05 cm⁻¹.

Foi notada uma tendência de aumento de absorção de IV em 6800 cm⁻¹, relativo à segunda harmônica da banda de estiramento de OH, quando se utilizou água tratada no Arranjo 1C; no entanto, em nenhuma das técnicas empregadas obteve-se uma boa estabilidade da linha base ou uma relação sinal/ruído suficientemente boa a ponto de caracterizar de forma inequívoca a existência do sinal.

5.2 Espectroscopia na região do UV/Vis

Entende-se por espectroscopia de ultravioleta e visível (UV/Vis) aquela que mede a intensidade de luz absorvida por uma substância em determinado comprimento de onda, na faixa de 1 a 750 nm. A faixa de 1 a 170 nm é denominada UV de vácuo pois, devido à larga faixa e alta intensidade de absorção do oxigênio atmosférico nessa região, esse tipo de espectroscopia só é possível de ser feito no vácuo. A faixa de 170 a 400 nm é denominada simplesmente de espectroscopia de UV, e de 400 a 750 nm, compreende a luz visível [124].

A absorção de radiação pelas moléculas nesse tipo de espectroscopia corresponde à promoção eletrônica dos níveis em que os elétrons estão para outros, de energia mais alta. A energia requerida para promoção eletrônica é quantizada, ou seja, corresponde a um determinado comprimento de onda (λ). Assim, conhecendo-se os comprimentos de onda em que as moléculas absorveram radiação, pode-se relacioná-

los com a energia absorvida através da equação de Planck, equação 10; essa energia é específica para cada molécula ou grupo químico presente, o que permite identificar a natureza química das moléculas [119].

equação 10: $E = h\nu$

onde E é a energia; h é a constante de Planck; ν é a frequência da radiação

As transições eletrônicas observadas são as do tipo $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$ e as dos complexos de transferência de carga dos orbitais dos ligantes para os orbitais d do átomo central, em complexos de metais de transição [119].

Além de permitir a identificação molecular ou de grupos absorvedores de radiação, a espectroscopia de UV/Vis possibilita, em muitos casos, obter informações sobre o ambiente químico em que estes se encontram. Isso é possível, pois se o referido grupo ou molécula tem interação com o solvente, as densidades eletrônicas dos orbitais de fronteira se alteram, e assim também a energia para promover a transição eletrônica.

No caso da água, o máximo da banda referente à principal transição eletrônica ocorre em 167 nm no estado gasoso e vai para energias maiores no estado líquido, 147 nm [101], correspondendo à transição $n \rightarrow \sigma^*$, [125]. A banda observada é tão intensa e larga que sua cauda se estende até a região do ultravioleta próximo.

Na literatura, a discussão em torno do espectro de UV experimental da água concentra-se na faixa acima de 190 nm. Até 1980, os espectros de UV de água apresentados por vários autores [101] estavam equivocados, pois atribuíam intensidades de absorção muito maiores do que realmente ocorrem; o equívoco ocorreu principalmente devido a traços de impurezas presentes no processo de obtenção ou estocagem da água [126]. A maioria dos autores não especificavam o método de obtenção da água.

Atualmente, a norma ASTM D 4453-91, relativa aos processos de manipulação e estocagem de água ultrapura, ressalta a importância dos materiais utilizados nesses processos.

Irvin e Quickenden [101], em 1980, descreveram um minucioso processo de purificação da água e mostraram seu espectro, que é, até hoje, o mais aceito.

Demonstraram também que efeitos óticos, como perda de radiação por espalhamento Rayleigh e por diferença de índice de refração nos diferentes comprimentos de onda estudados, eram significativos e tinham de ser descontados do espectro de absorção da água [101]. O gráfico obtido a partir dos dados publicados nesse artigo é mostrado na Figura 30.

Em 2000, Litjens, Quickenden e Freeman [127] publicaram o espectro de absorção da água no visível. Devido a sua baixa absorvidade, os autores utilizam caminhos óticos de até 1,5 m de comprimento.

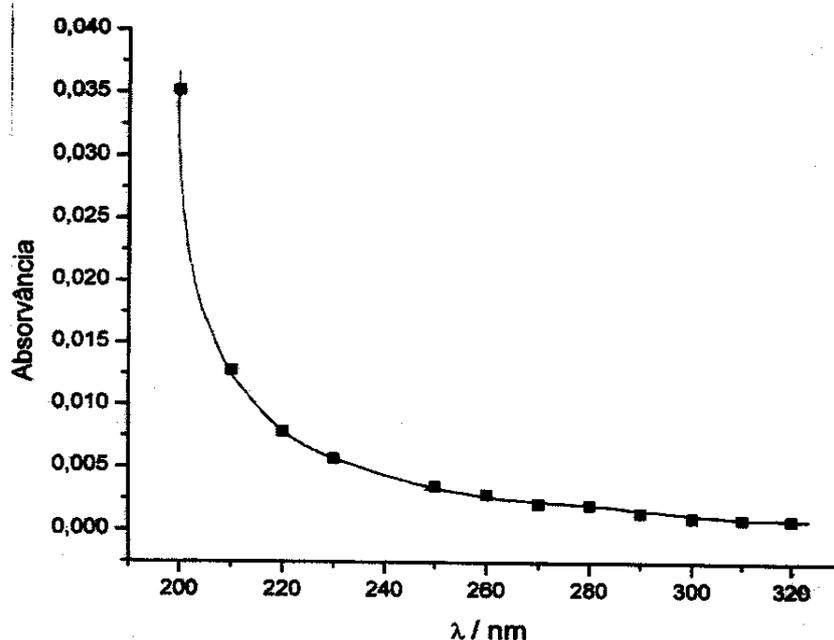


Figura 30: Espectro de UV de água obtido a partir dos dados experimentais de Quickenden e Irvin [101], para um caminho ótico de 5,00 cm.

5.2.1 Procedimento Experimental

No presente estudo, os espectros foram obtidos no espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 5G, cujo funcionamento se baseia na seleção do comprimento de onda desejado por duas grades de difração e um conjunto ótico, que operam com precisão de 0,01 nm de resolução; sua detecção é feita por uma fotomultiplicadora. A arquitetura do equipamento permite que a cada varredura seja descontado um *background* de referência [128]. Foi adotado um caminho ótico de 5,00 cm, utilizando uma cubeta de quartzo como porta-amostra.

Os parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros nessa região foram otimizados e estão listados a seguir:

- resolução : 0,50 nm;
- tempo médio de incidência do feixe em cada comprimento de onda: 0,10 s;
- largura da fenda: 0,50 nm;
- energia do feixe: 2 a 800 (unidade arbitrária);
- velocidade de varredura: 300 nm.min⁻¹;

Todos os espectros foram obtidos a 20 °C. Devido à baixa intensidade de absorção na faixa em que os estudos foram realizados, pouco convencional para este tipo de espectroscopia, padronizou-se um procedimento experimental tomando uma série de cuidados que não são tomados habitualmente nesse tipo de análise. Por exemplo, não utilizar qualquer tipo de material para secar a cubeta (secá-la ao ar), usar sempre a mesma cubeta e na mesma posição e direção.

As características técnicas do equipamento utilizado foram muito importantes para a obtenção dos resultados que serão apresentados. Em outros espectrofotômetros, como os da Hewlett Packard, modelos HP 8452 e HP 8453, que funcionam com arranjo de diodos, as diferenças que serão reportadas podem ser qualitativamente observadas; no entanto, a estabilidade de linha base nestes aparelhos é muito inferior.

Devido às dificuldades de obtenção do espectro de UV da água já estudadas por Irvin e Quickenden [101], e ao interesse em observar diferenças de absorção no espectro de UV da água controle em relação à água tratada em campo magnético, trabalhou-se com as diferenças espectrais entre as amostras dos dois grupos. No espectrofotômetro utilizado, é possível obter espectros a partir de 175 nm. No entanto, o aparelho só apresenta a reprodutibilidade necessária, para sinais de baixa intensidade como os de interesse para o trabalho (0,001), em comprimentos de onda acima de 190 nm.

A fim de determinar o intervalo de flutuação das diferenças espectrais foram obtidas oito diferenças espectrais, seguindo sempre o mesmo procedimento de análise, apenas com água dos grupos controle. Utilizando-se uma planilha de cálculo desenvolvida no software *Excel* [129], foram calculadas médias e desvios padrão das intensidades obtidas de cada um dos 304 pontos adquiridos pela varredura espectral em cada

análise, para o conjunto de oito espectros obtidos. Estimou-se, assim, um intervalo de flutuação para as diferenças espectrais da água desionizada com 99% de confiança, utilizando a distribuição t de Student. O resultado deste estudo é apresentado na Figura 31.

5.2.2 Resultados e Discussão

As diferenças espectrais típicas obtidas a partir das amostras de água desionizada expostas nos arranjos 1A, 1B, 1C e 3 são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 32 a 35, sempre utilizando como amostra de referência água desionizada do grupo controle relativo a cada experimento. Para cada arranjo experimental foram realizadas de 8 a 30 repetições, a fim de confirmar as diferenças espectrais apresentadas.

As diferenças espectrais obtidas a partir dos experimentos realizados com os arranjos 1A e 1B apresentaram consideráveis flutuações nas intensidades de absorção, quando comparadas as suas repetições. No entanto, estas flutuações não invalidam os resultados apresentados na Tabela 7. No caso do arranjo 1C as diferenças espectrais observadas foram mais reprodutivas, conforme ilustra a Figura 34. O experimento com o arranjo 3 também apresentou baixa flutuação nos resultados (no entanto, ele é pouco enfocado, pois não apresentou resultados quando testado nos estudos de germinação).

De maneira geral, com exceção dos dados obtidos com água exposta ao arranjo 1A, as diferenças obtidas entre 190 a 230 nm para os outros espectros apresentados são, pelo menos, dez vezes maiores do que a flutuação experimental determinada. As diferenças espectrais obtidas entre 230 a 270 nm são ainda significativas, porém menores. Acima de 270 nm, as diferenças são significativas apenas em alguns casos, e tendem a desaparecer até 340 nm.

A fim de validar a afirmação de que as diferenças espectrais obtidas são devidas à ação do campo magnético sobre a água, idealizou-se um experimento extra, utilizando a própria cubeta para a exposição da água ao campo magnético. A cubeta foi preenchida com água desionizada e obteve-se a linha base, e também as diferenças espectrais, retirando e colocando de volta a cubeta no equipamento por várias vezes. Constatou-se, assim, que as flutuações eram menores que 0,001 unidade de absorção.

Em seguida, a cubeta foi colocada sobre o mesmo ímã utilizado no arranjo 1C, Figura 8, (0,09T de intensidade), pelo período de 18 horas. Depois disso, foi retirada do campo e obteve-se o espectro com tempos de repouso variando de 0,5 a 300 min, Figura 36. O resultado foi a constatação de aumentos sucessivos na absorção com o transcorrer do tempo, se atenuando acima de 90 min, até um limite estudado de 5 horas.

A cada arranjo experimental utilizado para expor a água ao campo magnético, Figuras 8 e 9, está associado um período de repouso da água após cessar a exposição ao campo. Os espectros de UV também foram obtidos após o tempo de repouso estabelecido. No entanto, percebeu-se que, obtendo-se os espectros em tempos de repouso menores, as intensidades de absorção eram diferentes, tendendo a um valor estável nos tempos de repouso estipulados.

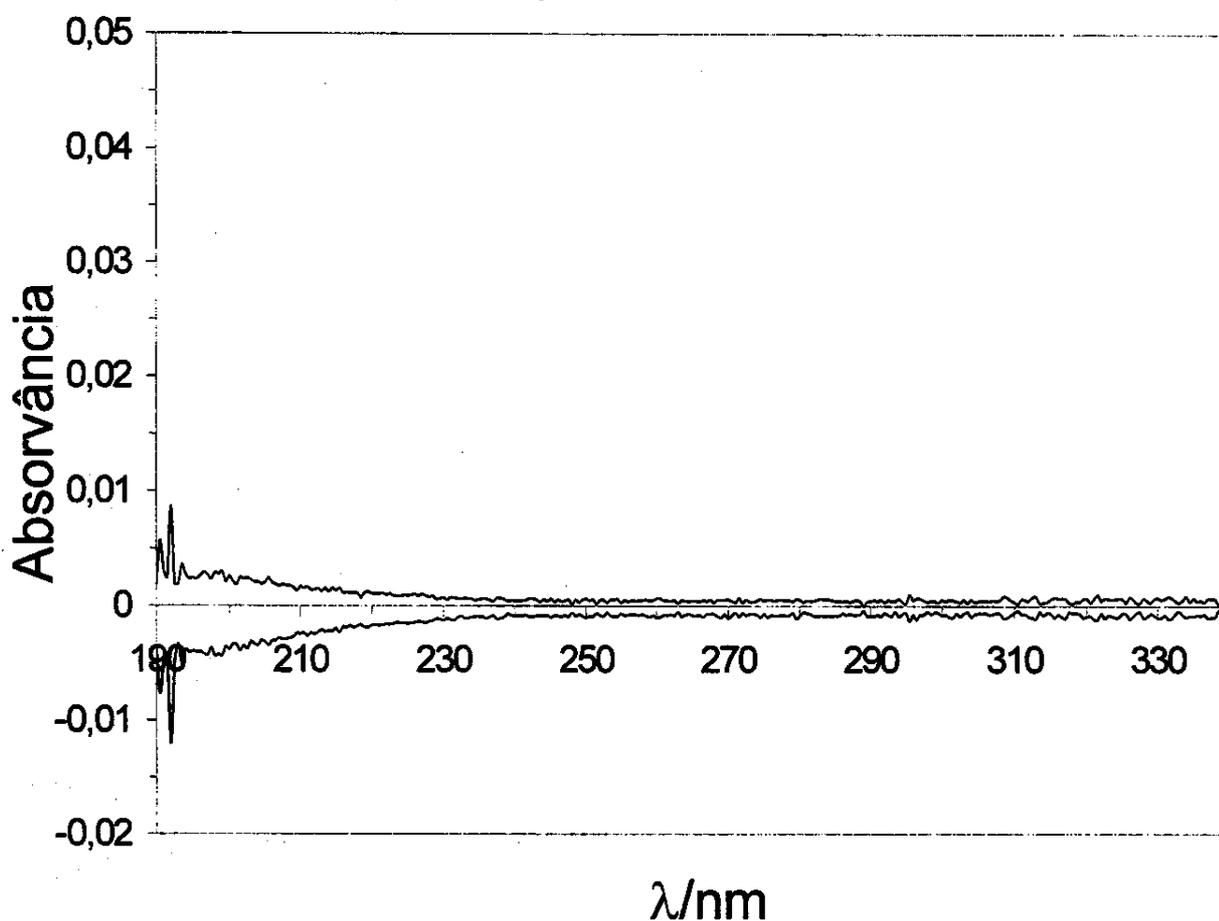


Figura 31: Intervalo de flutuação de absorção de UV de água desionizada do grupo controle para um caminho óptico de 5,00 cm. A linha base foi obtida com água do grupo controle, subseqüentemente, oito novas amostragens do mesmo grupo foram feitas a fim de poder se calcular o intervá-lo de flutuação inerente às medidas dos espectros de UV pela técnica utilizada.

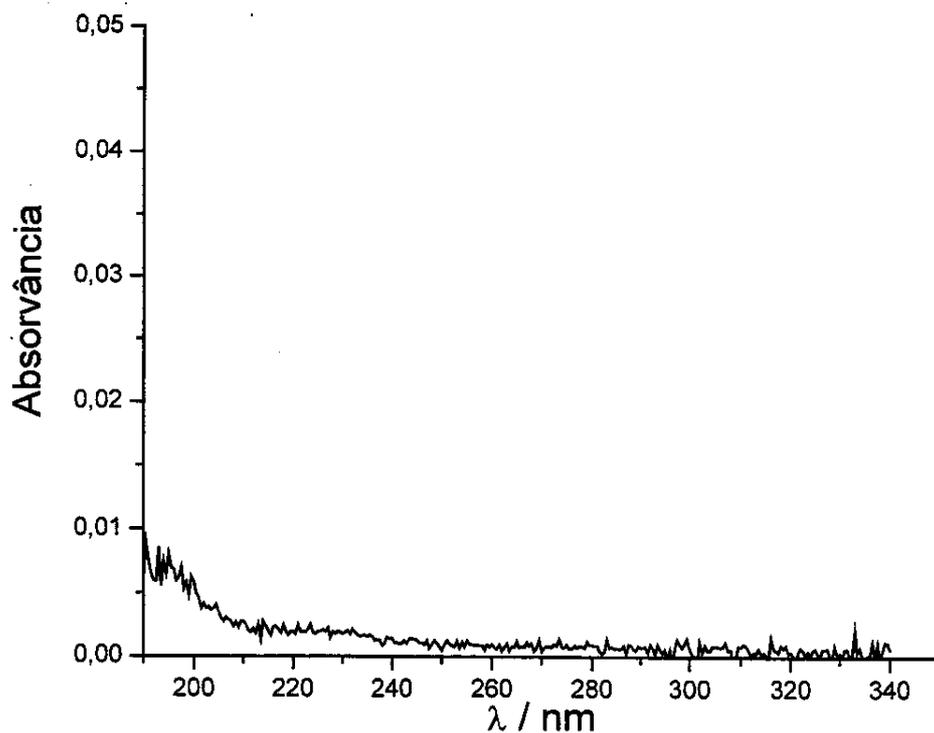


Figura 32: Espectro de absorção de UV de água exposta ao campo magnético no arranjo 1A, Figura 8, para um caminho óptico de 5,00 cm.

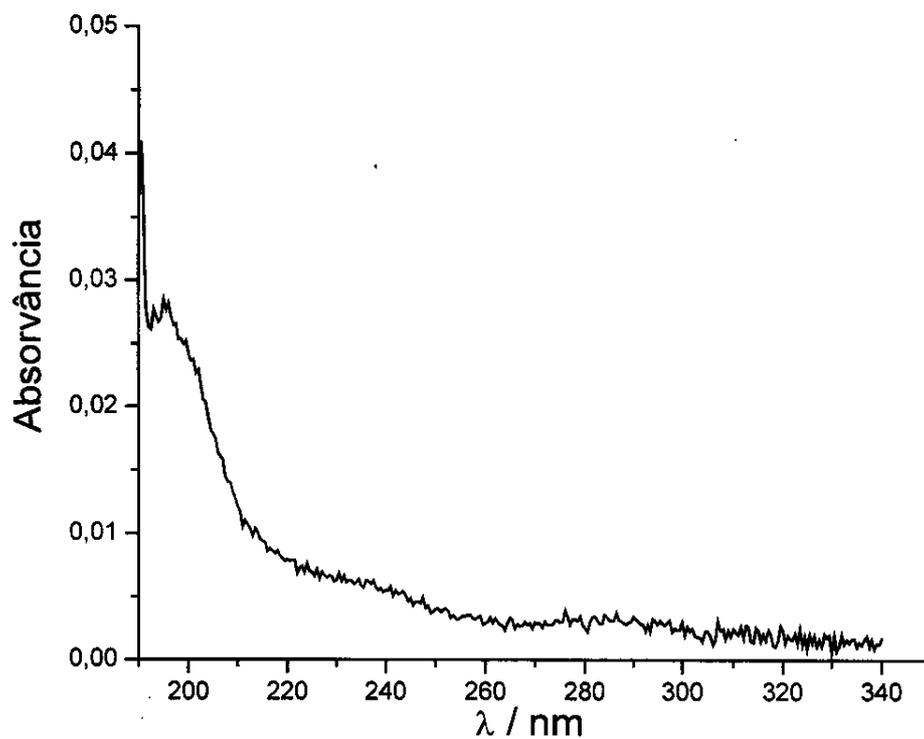


Figura 33: Espectro de absorção de UV de água exposta ao campo magnético no arranjo 1B, Figura 8, para um caminho óptico de 5,00 cm.

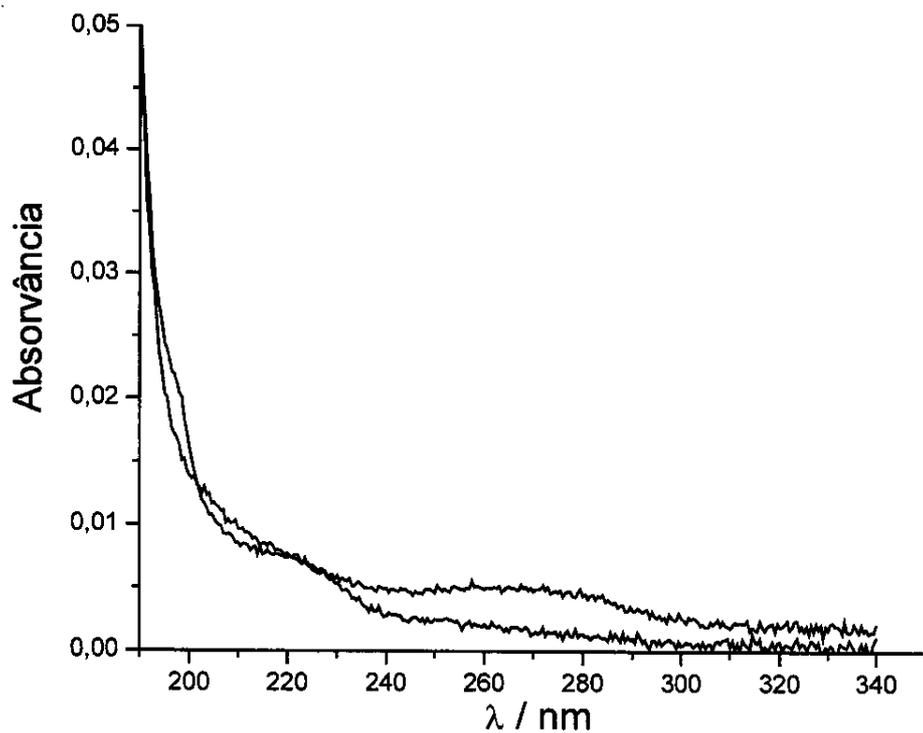


Figura 34: Espectro de absorção de UV de água exposta ao campo magnético no arranjo 1C, Figura 8, para um caminho óptico de 5,00 cm. As duas curvas se referem a repetição do mesmo experimento.

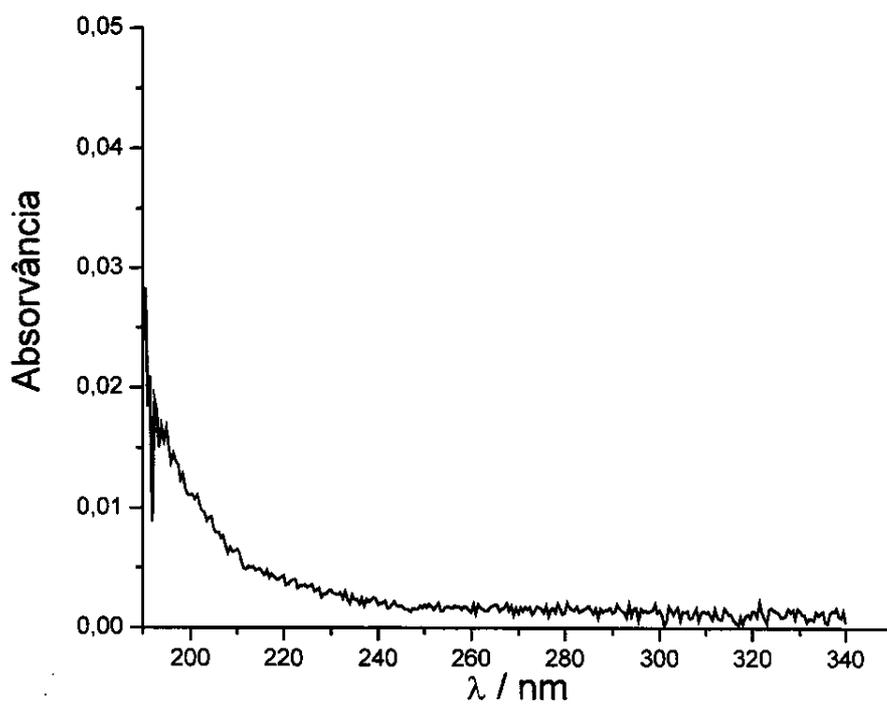


Figura 35: Espectro de absorção de UV de água exposta ao campo magnético no arranjo 3, Figura 9, para um caminho óptico de 5,00 cm.

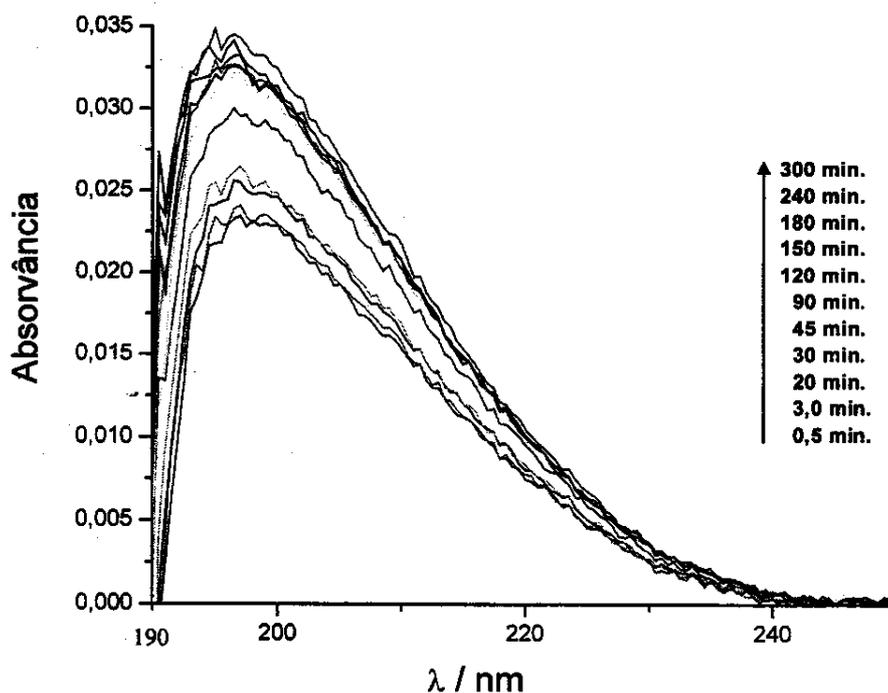


Figura 36: Espectros de absorção de UV da água desionizada depois de exposta a campo magnético de 90 mT na própria cubeta de análise, com caminho óptico de 5,00 cm, com tempos de repouso progressivos de 0,5 a 300 min.

Supondo-se que a água seja formada pela população dos diferentes arranjos de *clusters*, como proposto na introdução deste trabalho, cada arranjo de *cluster* de água $[(H_2O)_i, (H_2O)_j, (H_2O)_k, \dots, (H_2O)_n]$ deveria apresentar diferentes bandas de absorção se, hipoteticamente, pudesse ser isolado. A mistura dos diferentes *clusters* e o equilíbrio entre eles apresentaria o espectro de UV da água que hoje se conhece, Figura 30.

Foi pensando nessa hipótese que Harvey *et al.* [99], através de cálculos *ab initio*, simularam os espectros de UV exibidos individualmente pelos diferentes *clusters*, de 1 a 6 moléculas. O resultado, convertido de elétrons-volts para nanômetros, são mostrados na Figura 37. A mesma tendência foi também mostrada por Zvereva [100], que, por cálculos *ab initio*, calculou a energia de excitação para *clusters* de 1 a 7 moléculas de água.

As diferenças observadas no espectro de UV da água após exposição aos arranjos magnéticos estudados podem ser associadas a mudanças na distribuição populacional de *clusters* de água.

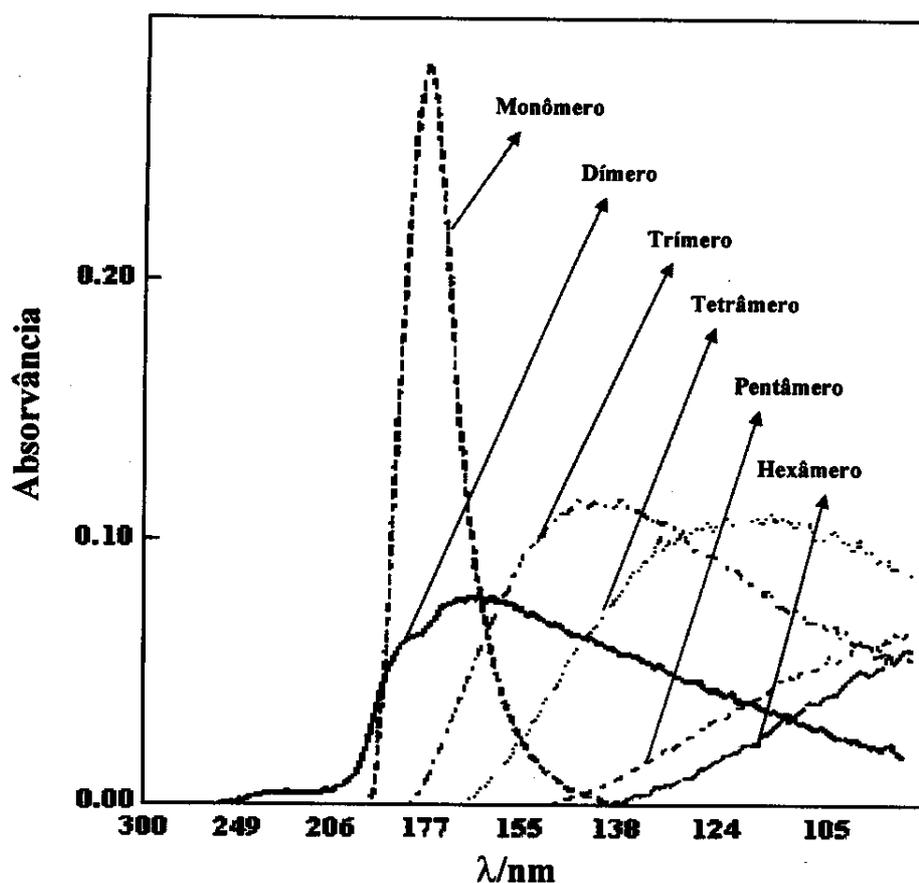


Figura 37: Simulação dos espectros de UV da água feitas por cálculo *ab initio* de diferentes tamanhos de clusters da água [99].

Conforme cálculos *ab initio* realizados por Wales e Hodges [130], na medida em que se associa maior número de moléculas de água para a formação de *clusters*, há um abaixamento progressivo da energia potencial global mínima do sistema, Tabela 8.

Considerando a tendência apontada por Zvereva [100] e confirmada por Harvey *et al.* [99], ambos utilizando cálculos *ab initio*, pode-se afirmar com base nos espectros obtidos que o tratamento da água em campo magnético alterou a distribuição populacional de *clusters* de água no sentido de favorecer a formação de *clusters* menores, visto que aumentos de absorção da água em comprimentos de onda próximos de 190 nm foram constatados. Estes aumentos provavelmente estão relacionados com o deslocamento da cauda do pico de máxima absorção, relativo às transições eletrônicas dos arranjos de água, para regiões de energias mais baixas.

Tabela 8: Energia potencial global mínima para clusters de $(\text{H}_2\text{O})_N$, segundo Wales e Hodges [130]

N	Energia / kJ.mol^{-1}	N	Energia / kJ.mol^{-1}
2	-26,08757	12	-492,90824
3	-69,99387	13	-532,97054
4	-116,59042	14	-582,99110
5	-152,10900	15	-628,37225
6	-197,78053	16	-681,19259
7	-243,57240	17	-723,80775
8	-305,51832	18	-773,23187
9	-344,43521	19	-821,03692
10	-391,02268	20	-872,98875
11	-431,48907	21	-916,70743

Capítulo 6:

Evidências da ação de campos magnéticos em outros sistemas

6.1 Cristalização de carbonato de cálcio

O efeito mais estudado e encontrado na literatura, da ação de campo magnético sobre sistemas químicos, é o que diz respeito à inibição de incrustações e ao estudo de cristalizações relacionadas a este tipo de sistema, conforme o apresentado no item 2.3 desta dissertação. No entanto, o fenômeno ainda é pouco estudado no meio científico. A maioria dos estudos sobre esse fenômeno é realizada em sistemas dinâmicos, que utilizam o tratamento magnético em fluxo contínuo [46,47].

A proposta deste subcapítulo é demonstrar que o campo magnético pode influenciar a cristalização de carbonato de cálcio em sistemas estáticos.

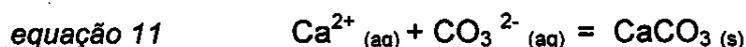
Normalmente o carbonato de cálcio se encontra na forma cristalina de calcita, aragonita e raramente na forma de vaterita [131]. Algumas de suas principais características físico-químicas [120] são mostradas na Tabela 9. Uma característica típica dos cristais de calcita é apresentarem efeito de dupla refração; por exemplo, quando um cristal translúcido de calcita é colocado sobre uma linha reta, duas linhas podem ser observadas através dele [132, 133].

Tabela 9: Constantes físico-químicas de calcita e aragonita [120]

Constantes	Aragonita	Calcita
$K_s, 25\text{ }^\circ\text{C}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Densidade/g.cm ⁻³	2,930	2,710
Índices de refração	1,53; 1,681; 1,685	1,4864 e 1,6583
$\Delta H_f/\text{kcal.mol}^{-1}$	-288,51	-288,46
$\Delta G_f/\text{kcal.mol}^{-1}$	-269,55	-269,80

A calcita e aragonita cristalizam na forma romboédrica. O aspecto da calcita é entre outros hexagonal, enquanto que a aragonita tem principalmente aspecto acicular [131, 134].

Estudou-se a influência de diferentes intensidades de campos magnéticos sobre a formação e nucleação de carbonato de cálcio, a partir da reação química mostrada na equação 11.



6.1.1 Descrição experimental

A partir do K_{ps} foi calculada a concentração mínima de $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e de $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ a partir da qual a precipitação de CaCO_3 ocorre. Essa concentração é de $6,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, se utilizadas quantidades equimolares de $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$.

Trabalhou-se com concentrações de $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ e $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$. Este valor foi escolhido de maneira que as cristalizações e nucleações ocorressem de forma a ressaltar a ação do campo magnético sobre o sistema e ocorressem com velocidade adequada para o acompanhamento do fenômeno.

Foram realizados 3 tipos de experimentos diferentes, designados como A, B e C, na página seguinte. O procedimento comum a esses experimentos é descrito a seguir:

1. Foram preparadas duas soluções aquosas de concentração de $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e de CaCl_2 .
2. Quantidades iguais de cada solução foram misturadas com agitação manual por 30 s.
3. Transferiram-se 30 ml desta mistura para placas de Petri iguais.
4. Uma das placas foi deixada em repouso, para servir como controle e as outras foram colocadas no arranjo 4 (Figura 9), utilizando diferentes intensidades de campos magnéticos e de tempos de exposição conforme os experimentos A, B e C.
5. Os cristais que se depositaram no fundo das placas foram observados no microscópio óptico Nikon Eclipse E-800.

Em alguns casos foram realizadas captura de imagens e análise dimensional das partículas com o auxílio de uma câmera de vídeo digital e o *software* Image Pro Plus [135].

Para casos em que maiores aumentos eram desejáveis, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura no microscópio Jeol - JSM - T 300, a partir de uma amostra do fundo da placa de Petri avaliada, coberta com uma microcamada de ouro.

a. Experimento A

A intensidade de campo utilizada foi de 30 mT, e o tempo de exposição ao campo foi de 12 horas. Depois de retirados do campo, os cristais foram imediatamente analisados.

b. Experimento B

Foram utilizadas 3 intensidades de campos magnéticos diferentes: 5, 21 e 30 mT. Depois de 50 minutos de exposição ao campo magnético, os cristais que se depositaram no fundo da placa de Petri foram analisados (Cristalização 1). Transferiu-se o sobrenadante para a tampa da placa de Petri. Esta foi deixada em repouso fora do campo magnético por 1 hora e então se descartou seu sobrenadante. Os cristais depositados nessa etapa (Cristalização 2) foram analisados.

c. Experimento C

Neste experimento, a cristalização não ocorreu na presença do campo magnético. Apenas a solução de cloreto de cálcio foi exposta ao campo. O procedimento adotado foi o seguinte: a solução de cloreto de cálcio foi mantida sob ação do campo magnético de 21 mT por 12 horas, conforme arranjo 4, Figura 9. Foram misturadas quantidades iguais da solução de cloreto de cálcio com a de carbonato de sódio, e seguiu-se o mesmo procedimento de cristalização descrito para o experimento B (Cristalização 1 e 2), sem no entanto, expor as placas de Petri ao campo magnético.

6.1.2 Resultados e Discussão

Cerca de 95 % dos cristais formados naturalmente se depositaram sobre o fundo da placa onde ocorreu a cristalização e lá ficaram aderidos. No experimento B, houve a formação de apenas uma camada de cristais, o que permitiu caracterizar a quantidade de cristais depositada por unidade de área, que se definiu como densidade de cristais. Como a deposição ocorreu de forma homogênea por toda a superfície no fundo das placas, com exceção das bordas, pôde-se comparar a densidade de cristais depositados em cada tratamento empregado (intensidades de campo de 0, 5, 21 e 30 mT).

A observação dos cristais ao microscópio óptico ou eletrônico foi feita utilizando a própria superfície de vidro onde os cristais se depositaram.

a.Experimento A

A cristalização que ocorreu sob ação do campo magnético produziu a formação de cristais menores e em maior número, que se aglomeraram uns sobre os outros de forma mais desordenada quando comparado aos cristais romboédricos bem definidos formados pela cristalização do grupo controle, Figura 38. Devido aos aglomerados formados, foi difícil a caracterização de tamanho e densidade populacional desses cristais neste experimento. No entanto, ficou evidente que o campo magnético alterou a formação dos cristais, em relação ao grupo controle.

Foram realizadas 5 repetições deste experimento. Com o objetivo de poder acompanhar melhor a formação e nucleação dos cristais idealizou-se o experimento B.

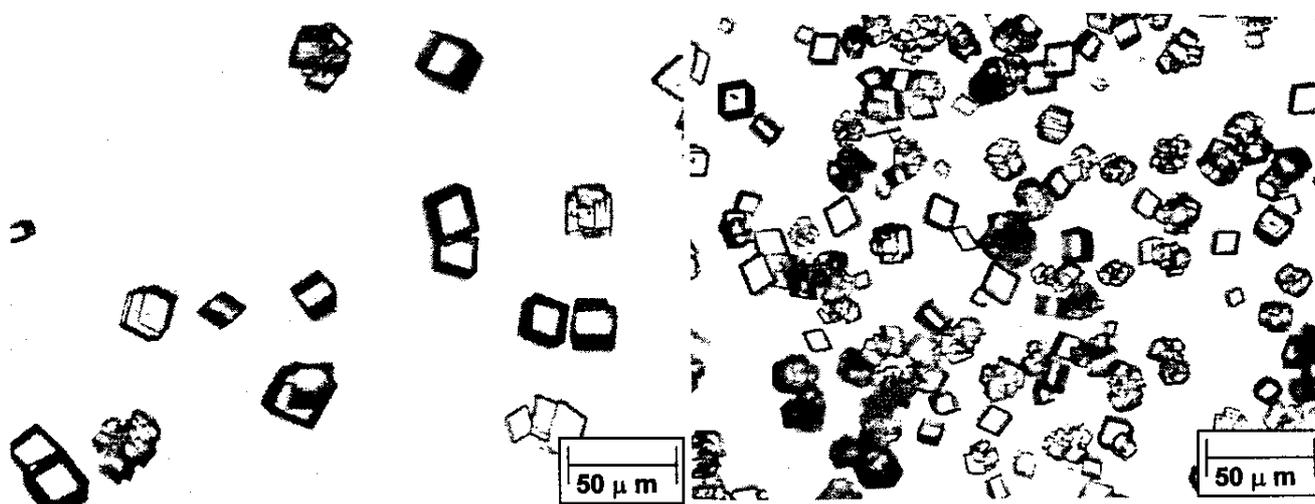


Figura 38: Micrografia obtida no microscópio óptico com aumento de 720 vezes. Cristais obtidos a partir da mistura de soluções $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 e de CaCl_2 , depois de transcorridos 12 horas da mistura (Experimento A). À esquerda: sistema controle, (sem aplicação de campo magnético); à direita, a mistura foi colocada na presença de um campo magnético de 30 mT.

b.Experimento B

Neste experimento o tempo de cristalização foi bastante reduzido e pôde-se distinguir com clareza cada cristal formado. Observando o resultado ao microscópio óptico, percebeu-se uma tendência de aumento na quantidade e diminuição do tamanho dos cristais formados, conforme se aumentava a intensidade de campo magnético, Figuras 39 e 40.

Padronizou-se um aumento de 500 vezes ao microscópio óptico, onde foram adquiridas seis amostragens de imagens correspondentes a áreas de $0,17 \text{ mm}^2$ cada amostra, com o auxílio de uma câmera de vídeo digital acoplada ao microscópio. Com o auxílio do software Image-Pro Plus, contou-se o número de cristais formados e mediu-se o perímetro e o comprimento médio de cada partícula.

Os dados obtidos de cada amostragem foram agrupados e histogramas para cada tratamento foram construídos, para caracterizar a distribuição de tamanhos das partículas em cada caso. A Figura 39 mostra este resultado para a Cristalização 1 e a Figura 40 para a Cristalização 2. Tanto na cristalização 1, quanto na cristalização 2 é evidenciada a ação do campo magnético no sentido de aumentar o número de cristais formados quando comparado aos grupos controle. No entanto, na cristalização 2 percebe-se uma linha de tendência que relaciona a cristalização à intensidade de campo magnético aplicado. Os gráficos apresentados na Figura 41 apontam a tendência observada com relação ao tamanho e a quantidade de partículas (em 1 mm^2) em função do campo magnético aplicado. Percebe-se que, à medida que a intensidade de campo magnético aumenta, a quantidade de cristais formados também aumenta e seu tamanho diminui.

Na Cristalização 1 a maioria das partículas nucleadoras que deram origem aos cristais observados deve ter sido formada nos 30 segundos iniciais, antes da mistura ser colocada nas placas. A influência do campo magnético é mais nítida na cristalização 2, onde os cristais iniciam sua formação já sob ação do campo magnético. Não é descartado também o fato das diferentes concentrações nas soluções das cristalizações 1 e 2 ter contribuído para também para o efeito observado.

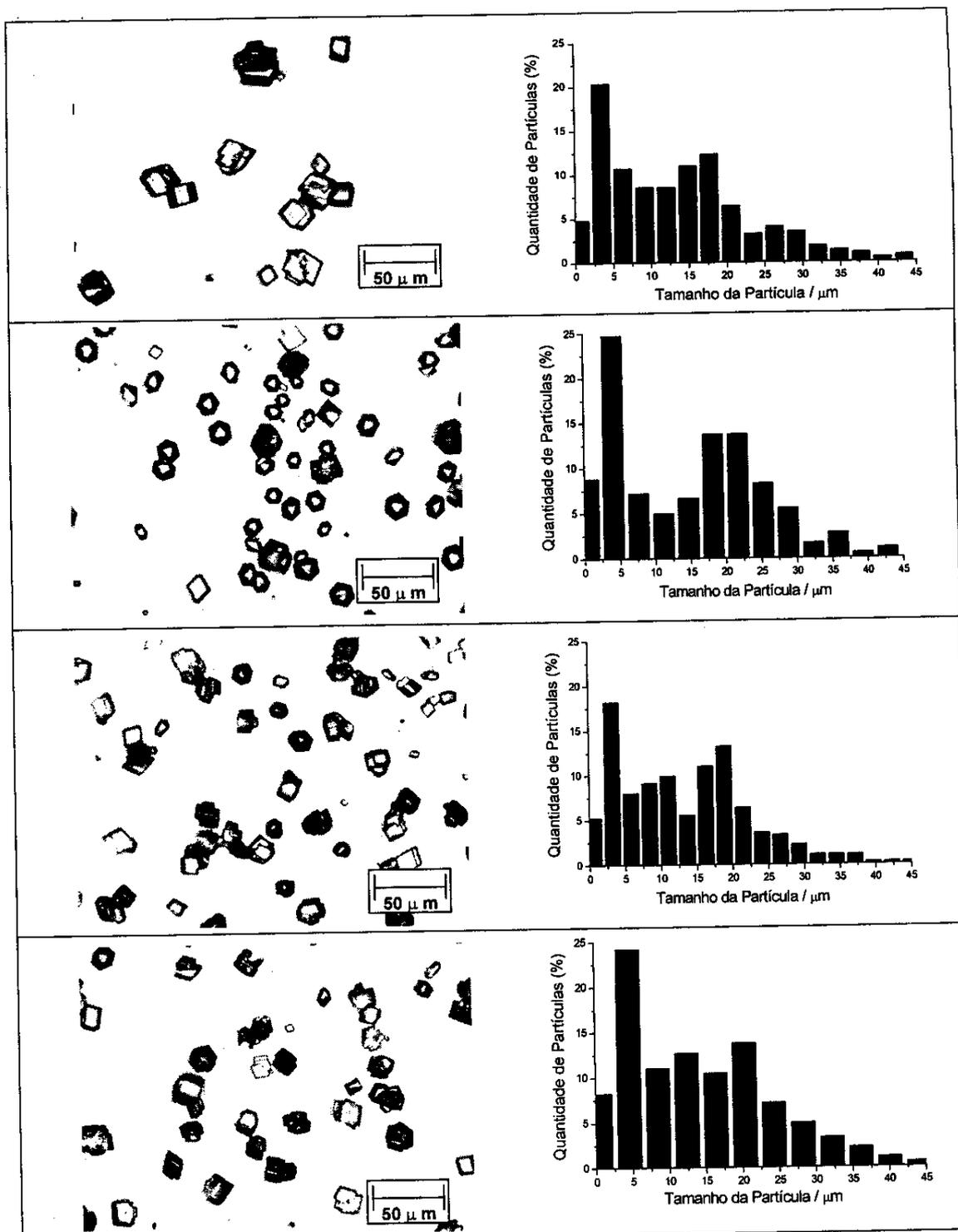


Figura 39: Experimento B, Cristalização 1. As micrografias e histogramas apresentados correspondem, de cima para baixo, respectivamente, aos grupos: *controle*; *5 mT*; *21 mT*; *30 mT*, e foram obtidas em microscópio óptico, com aumento de 720 vezes. A contagem e tamanho das partículas foram obtidos das imagens adquiridas através de uma câmara de vídeo acoplada a este microscópio (utilizando aumento de 500 vezes) com auxílio do software *Image-Pro Plus*.

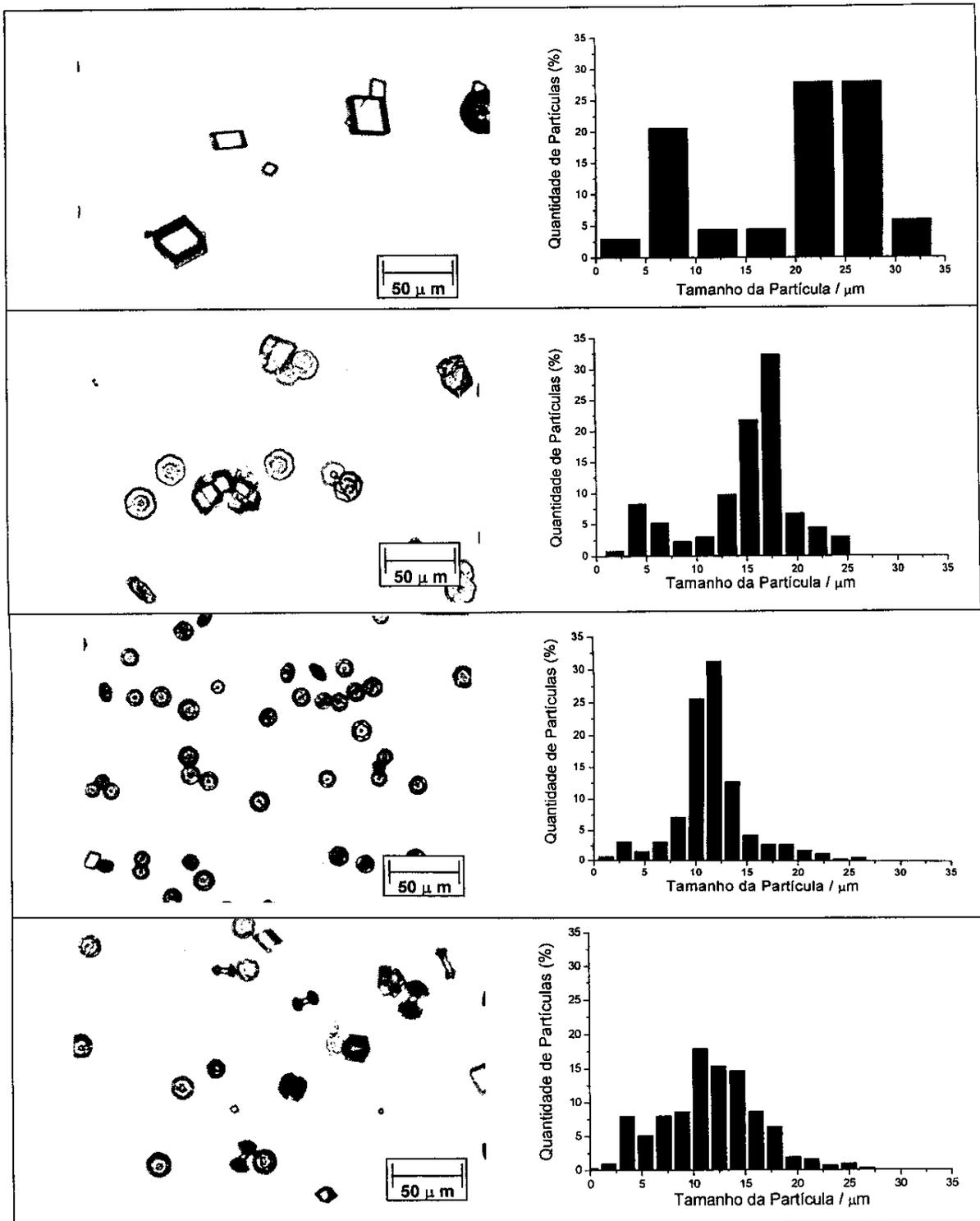


Figura 40: Experimento B, Cristalização 2. As micrografias e histogramas apresentados correspondem, de cima para baixo, respectivamente, aos grupos: *controle*; *5 mT*; *21 mT*; *30 mT*, e foram obtidas em microscópio óptico, com aumento de 720 vezes. A contagem e tamanho das partículas foram obtidos das imagens adquiridas através de uma câmara de vídeo acoplada a este microscópio (utilizando aumento de 500 vezes) com auxílio do software *Image-Pro Plus*.

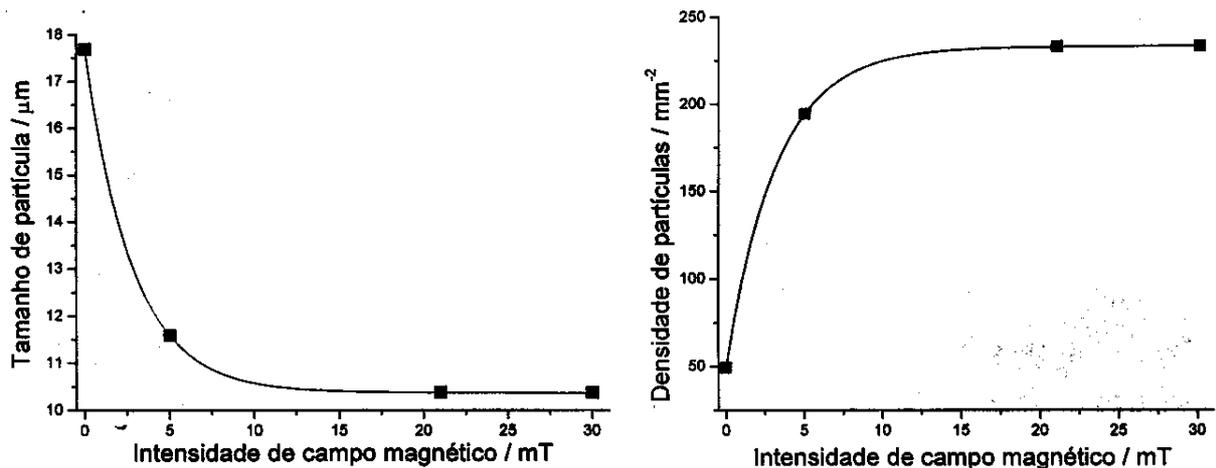


Figura 41: Experimento B. à esquerda: Tamanho dos cristais de carbonato de cálcio em função da intensidade de campo magnético aplicado; à direita: Densidade de cristais de carbonato de cálcio em função da intensidade de campo magnético aplicado.

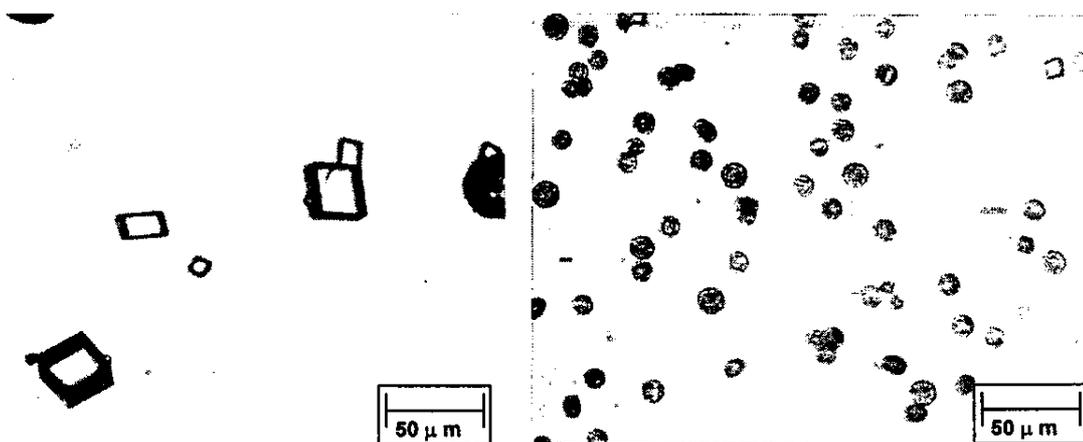


Figura 42: Micrografia obtida no microscópio óptico, com aumento de 720 vezes, dos cristais de carbonato de cálcio obtidos da mistura de quantidades iguais das mesmas soluções de CaCl_2 e Na_2CO_3 . À esquerda: controle; à direita: a solução de CaCl_2 foi exposta ao campo magnético de 210 G por 12 horas (experimento C).

c. Experimento C

Analogamente ao resultado da experiência B, na primeira etapa da cristalização (Cristalização 1), as diferenças observadas entre o grupo tratado e controle foram pequenas. No entanto, na segunda etapa da cristalização (Cristalização 2), observou-se que a cristalização ocorrida a partir da solução exposta ao campo magnético apresentou maior quantidade e menor tamanho nos cristais formados quando comparado ao grupo controle.

Como nesse caso não há exposição ao campo magnético, esse resultado faz supor que o efeito de concentração é importante, o que realimenta a discussão relativa ao experimento B. Naquele caso, atribui-se a maior influência do campo na cristalização quando esta ocorria toda na presença do campo magnético (Cristalização 2).

A Figura 42 apresenta um resultado típico obtido com este experimento. O aspecto dos cristais formados nos grupos controle e tratado é nitidamente diferente. Enquanto os cristais do grupo controle apresentam aspecto romboédrico, os do grupo tratado apresentam aspecto esférico.

d. Considerações gerais sobre os experimentos A, B e C

Em todos os estudos realizados, a cristalização do grupo tratado apresentou maior quantidade de cristais formados que o grupo controle e o aspecto dos cristais obtidos nos dois grupos comparativamente sempre foram diferentes. Os cristais obtidos nos grupos controle, em todos os casos, sempre apresentaram aspecto romboédrico em várias ampliações (mesmo no microscópio eletrônico com aumentos de até 35000 vezes), como já é tipicamente observado na cristalização de carbonato de cálcio. Esse aspecto é típico da formação de calcita [131,132,134].

Cristais de aspecto romboédrico ocorreram nos grupos tratados e controle, na maioria dos experimentos realizados. No entanto, nos grupos controle estes cristais aparecem predominantemente. Nos grupos tratados no experimento B, com campo de 21 mT, e no experimento C, a ocorrência de cristais com aspecto romboédrico chega a ser menor que 10 %. Cristais com aspecto esférico também são bastante encontrados nos grupos controle e tratado, sendo que sua ocorrência é predominantemente maior nos grupos tratados. Esta predominância torna-se ainda mais acentuada nos dois experimentos destacados.

Cristais com aspecto que nitidamente caracterizassem aragonita [134] não foram identificados. O cristal de aragonita é caracterizado por ter aspecto semelhante a agulhas finas, aglomeradas ou não [134].

Em observações ao microscópio óptico, percebeu-se que os cristais esféricos formados nos grupos tratados eram mais opacos à luz transmitida do microscópio quando comparados aos cristais do grupo controle. Incidindo-se luz polarizada com diferentes eixos de polarização, notou-se que os cristais esféricos dos grupos tratados

difratavam a luz polarizada diferentemente dos cristais esféricos dos grupos controle. A conclusão visual foi que a compactação dos cristais esféricos formados nos dois grupos eram diferentes.

Para observar as diferenças entre os grupos no aspecto dos cristais esféricos, fez-se minuciosa observação ao microscópio eletrônico de varredura. Com base nas amostras estudadas, foi possível concluir que os cristais observados nos grupos tratados, de maneira geral, são esferas ocas formadas por micro agulhas agrupadas de maneira a formar a casca destas esferas. Essa evidência é ilustrada pelas micrografias destas amostras na Figura 43. As esferas tipicamente encontradas nas amostras dos grupos controle apresentam estruturas de formação nitidamente diferentes. Como mostrado nas micrografias na Figura 44, elas parecem ser formadas por lamelas cristalinas sobrepostas formando esferas, que neste caso parecem ser compactas.

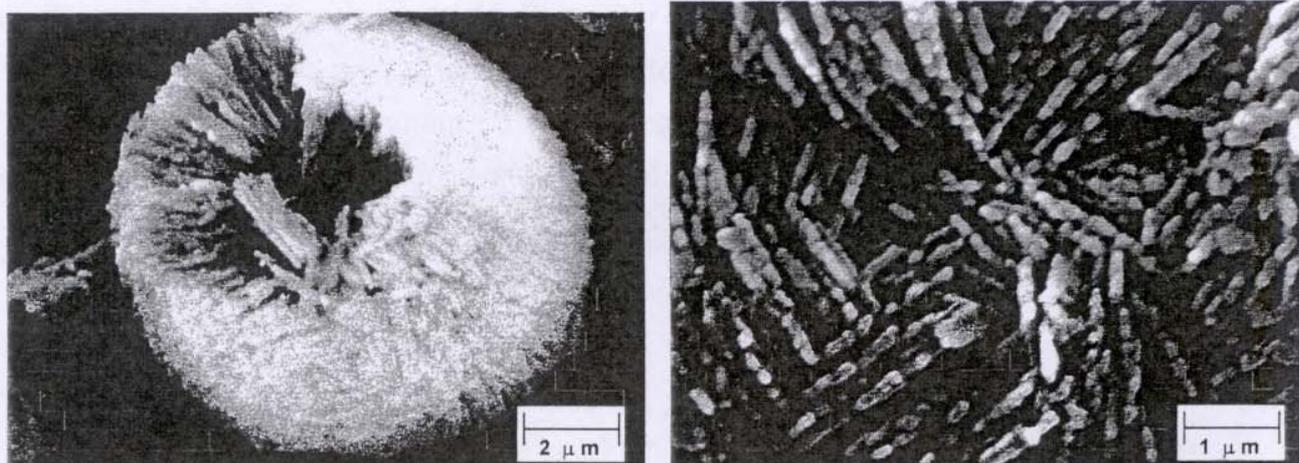


Figura 43: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura dos cristais dos cristais de aspecto esférico do grupo tratado; à esquerda com aumento de 7500 e à direita com aumento de 15000 vezes.

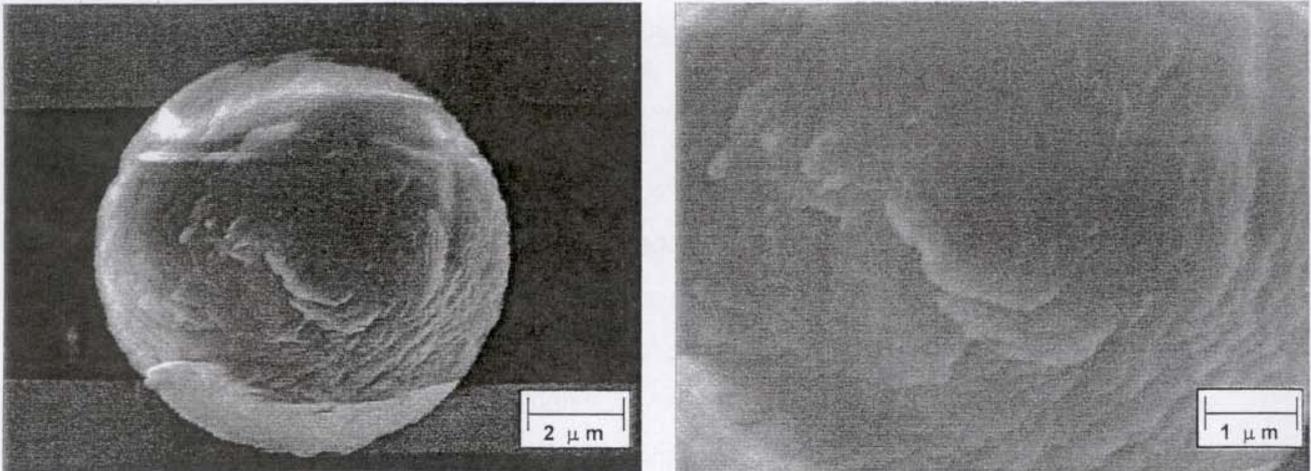


Figura 44: Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura de amostras dos cristais de aspecto esférico do grupo controle: à esquerda com aumento de 7500 e a direita com aumento de 15000 vezes.

A explicação para o fenômeno demonstrado ainda é assunto em discussão [41], mas a ação do campo magnético sobre a cristalização e nucleação de carbonato de cálcio é evidente. Evidências da ação do campo magnético no sentido de promover mais pontos de nucleação em sistemas estáticos também são apontadas por Wang *et al.*[31]; Coey e Cass [45] também demonstram a maior tendência de formação de aragonita quando a solução é exposta ao campo.

Vários autores [40, 45, 46, 70] recorrem ao “efeito Lorentz” para propor uma explicação sobre as alterações observadas na cristalização, utilizando para isto a conhecida definição da força de Lorentz, que é a força exercida sobre uma partícula carregada, em movimento, dada pela equação 13:

equação 13
$$F_L = q [V_o \times B]$$

onde F_L é a força de Lorentz; q é a carga da partícula; V_o é a velocidade da partícula carregada; B é o vetor indução magnético.

No caso, os íons (Ca^{2+} , CO_3^{2-}) e suas respectivas duplas camadas elétricas sofrem o efeito do campo magnético e são deslocados de suas “trajetórias”, de modo que partículas com cargas positivas e negativas tendem a ir para direções opostas, Figura 45, dificultando assim, a nucleação e crescimento dos cristais.

A própria natureza química do sistema tende a equilibrá-lo, de maneira que a solução supersaturada se torne apenas saturada, levando as partículas a se aglutinarem e precipitarem. Sempre existe nesse ponto a tendência de formar centros nucleadores. Como o campo magnético aplicado tende a dificultar a aproximação das partículas carregadas pelo efeito Lorentz [70], e naturalmente existe uma tendência à precipitação, mais centros nucleadores são formados, como alternativa a conduzir o sistema novamente ao equilíbrio. Gamayunov [70] foi quem primeiro levantou esta hipótese e calculou as forças envolvidas em uma solução iônica quando atravessava uma secção sujeita a um campo magnético aplicado. Kochmarsky otimizou os parâmetros para se utilizar campo magnético para tratamento antiincrustação baseado nos parâmetros físico químicos envolvidos [58].

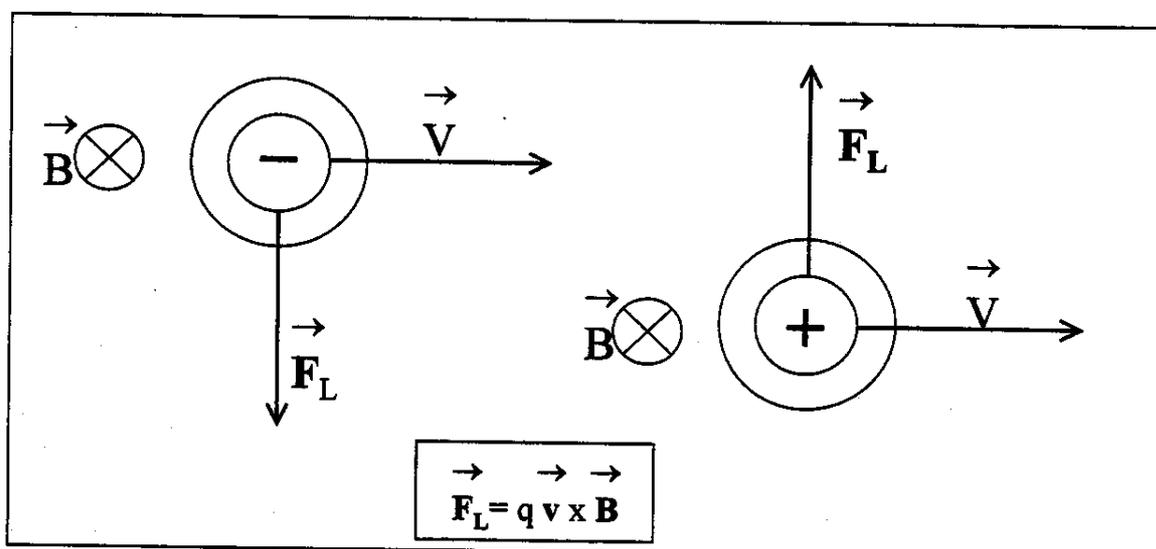


Figura 45: Ilustração do “efeito Lorentz” sobre íons em solução, envolvidos por suas respectivas duplas-camadas elétricas.

6.2 Comportamento de alguns sistemas microbiológicos

Nos estudos de germinação de sementes, constatou-se paralelamente que o desenvolvimento de colônias de fungos sobre a casca das sementes e no substrato utilizado parecia depender da ação do campo magnético sobre a água.

Este fato encorajou o início de uma prospecção da ação de campos magnéticos sobre sistemas microbiológicos. Para isto, optou-se por verificar o comportamento de dois sistemas distintos: variação de população de *Saccharomyces cerevisiae* em meio de cultura apropriado e determinação da acidez total na deterioração aeróbica de leite.

A avaliação sistemática da ação do campo magnético sobre sistemas microbiológicos é promissora e inclusive encontra respaldo em alguns poucos trabalhos publicados nesta área [30, 68, 136-139].

Apenas uma prospecção preliminar foi realizada nestes estudos, a fim de confirmar que diversos fenômenos são influenciados pela ação de campo magnético. Por isso, optou-se por apresentar conjuntamente o procedimento experimental e os resultados de cada tipo de experimento realizado.

6.2.1 Deterioração de leite

Este experimento consistiu em medir a acidez total do leite, relacionada principalmente ao ácido láctico, e que depende da atividade de microorganismos sobre o leite. Pode-se supor que, se o campo magnético exercer alguma influência que altere essa atividade microbiológica, a acidez total do leite evoluiria de forma diferente daquela de um grupo de controle que não sofresse ação de campo magnético.

O seguinte método foi utilizado, adotando-se os procedimentos básicos para trabalho com material biologicamente contaminável: 6 amostras de 60 mL de leite¹ foram tomadas da mesma embalagem em 6 frascos esterilizados; quatro frascos foram colocados sobre ímãs de 20 mT, de forma análoga aos arranjos apresentados na Figura 8. A cada 24 horas, alíquotas foram retiradas e tituladas com uma solução de hidróxido de potássio padronizada. Calculou-se a acidez total do leite, que corresponde ao número de equivalentes de KOH consumidos.

¹ Foi utilizado leite tipo C, pois este tem maior quantidade de microorganismos presentes.

O experimento foi conduzido por 6 dias. A Figura 46 apresenta a média de dois experimentos que acompanharam a evolução da acidez total do leite nos grupos tratado e controle.

No final do sexto dia, notou-se o aparecimento de larvas no leite que tinha ficado fora do campo, o que não aconteceu no outro.

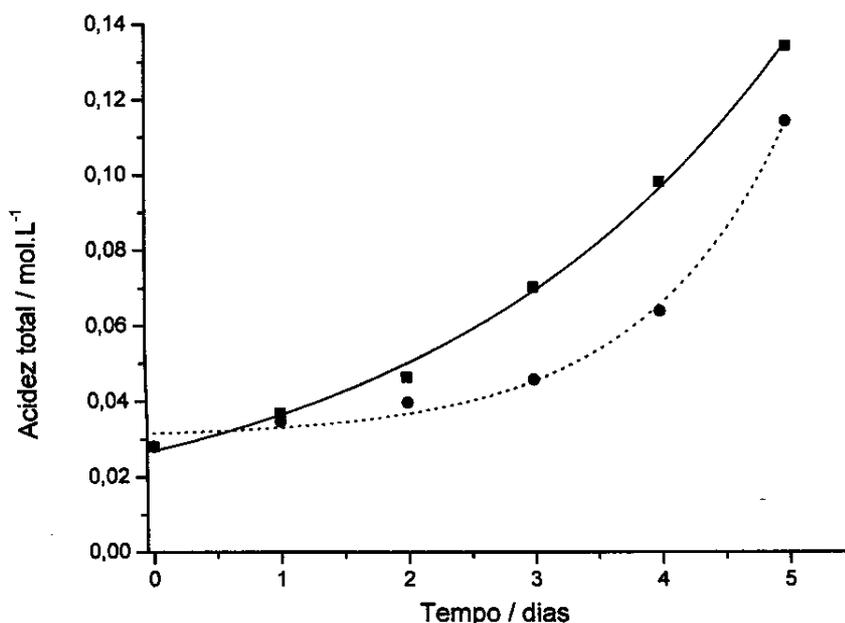


Figura 46: Comparação da evolução da acidez total do leite até o 5º dia, quando exposto à ação de um campo magnético de 30 mT. ■ corresponde ao grupo controle e ● corresponde ao grupo tratado. O tamanho dos símbolos nas curvas corresponde ao erro experimental das medidas.

6.2.2 Crescimento de cultura de *Saccharomyces cerevisiae*

Para o estudo do crescimento de uma população de *Saccharomyces cerevisiae* adotou-se o seguinte procedimento: preparou-se um meio de cultura contendo 80 g.L⁻¹ de glucose, 2 g.L⁻¹ de cloreto de sódio e 10 g.L⁻¹ de fermento liofilizado; colocou-se 60 mL desse meio em 4 placas de Petri. Duas placas foram colocadas no campo magnético de 31 mT, segundo arranjo 4, Figura 9 (grupo tratado). As outras foram deixadas no mesmo ambiente fora do campo magnético (grupo controle).

A temperatura ambiente oscilou entre 26 a 31°C e sempre se manteve igual nos dois grupos.

Este experimento foi conduzido por 30 horas. Então, o meio de cultura de cada placa de Petri foi homogeneizado por agitação e, imediatamente, alíquotas de 10 μ L de cada placa foram tomadas e espalhadas homogeneamente sobre lâminas de vidro para microscopia. Foram em seguida observadas no microscópio óptico Nikon Eclipse E-800 e fotografadas.

A contagem média realizada visualmente no microscópio óptico, ou com o *software* Image Pro Plus [135], foi 50% menor para o grupo tratado. A Figura 47 mostra as micrografias típicas obtidas das populações destas leveduras para os grupos controle e tratado.

Goldsworthy *et al.* [30] também obtiveram efeito de inibição do crescimento de leveduras *Saccharomyces Cerevisiae*, quando se utilizou água que passou por tratamento magnético no meio de cultura.

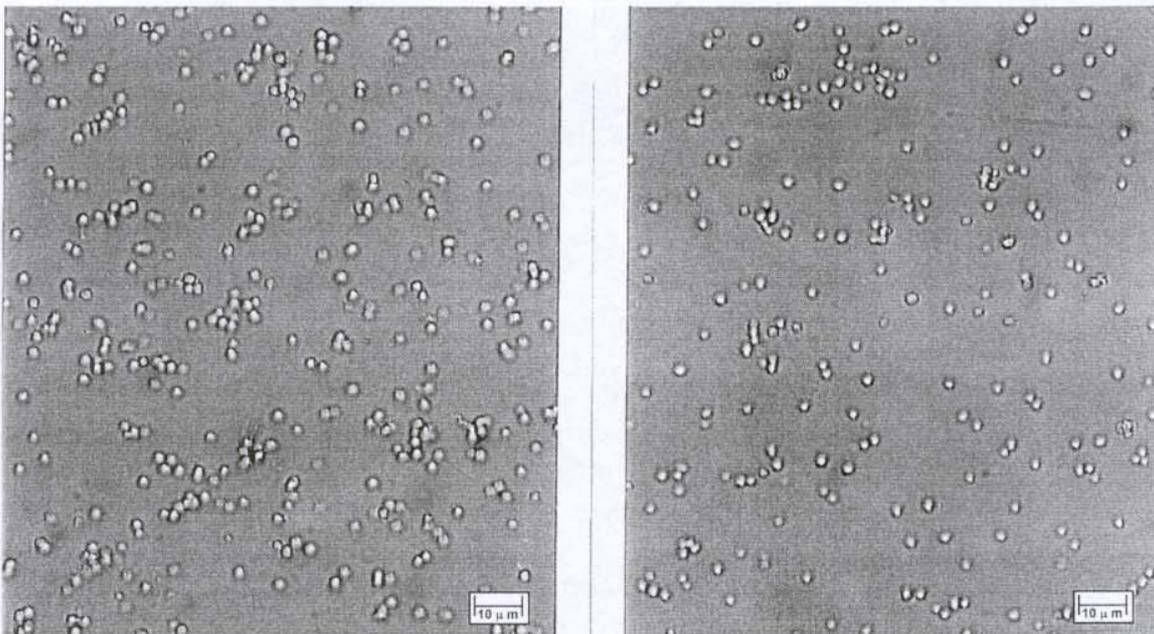


Figura 47: Micrografias de amostras da população de *Saccharomyces Cerevisiae* que se desenvolveram sob a ação de um campo magnético, à direita; e na ausência deste, à esquerda. (aumento de 720 vezes em um microscópio óptico Nikon Eclipse E 800).

6.2.3 Redução de 1-fenil-1,2-propanodiona promovida por *Saccharomyces cerevisiae*.

Como diferenças no crescimento das colônias de *Saccharomyces Cerevisiae* haviam sido verificadas, optou-se por testar se havia diferenças na regioseletividade da *Saccharomyces cerevisiae*, quando utilizada para promover a reação de oxidação parcial da 1-fenil-1,2-propanodiona sob ação de campo magnético, quando comparada a um grupo de controle (que não sofre ação do campo magnético). O procedimento adotado é descrito a seguir.

Preparou-se um meio de cultura contendo 3,80 g de fermento liofilizado, 50 mg de cloreto de cálcio e 200 mL de água desionizada; aqueceu-se este meio de cultura a 36° C por 30 min.; depois, homogeneizou-se o meio, e imediatamente 40 mL foram transferidos para quatro placas de Petri de vidro; em cada placa foram adicionados 10 µL de 1-fenil-1,2-propanodiona e agitou-se vigorosamente de maneira a formar uma emulsão. Duas placas foram colocadas sob ação do campo magnético de 20 mT no arranjo 4, Figura 9, e as outras duas ficaram no mesmo ambiente sem ação do campo magnético. Depois de transcorridas 3 h, tomou-se uma alíquota de 1,5 mL do meio de cultura de cada placa, extraiu-se a parte orgânica com acetato de etila e separou-se os componentes mais polares em uma coluna de sílica; foi então realizada a separação do produto obtido no cromatógrafo gasoso CG-MS Shimadzu - QP5000, utilizando-se rampa de temperatura e coluna capilar de sílica.

As substâncias produzidas, apesar de semelhantes entre si, têm pequenas diferenças de polaridade e assim têm maior ou menor afinidade pela coluna, o que permite uma boa separação, conforme mostra a Figura 48.

Foi verificado um notável aumento da velocidade da reação química descrita na equação da Figura 48, quando esta foi conduzida na presença de campo magnético de 20 mT segundo o Arranjo 4, Figura 9, comparada a um grupo de controle que ficou no mesmo ambiente. Isso se evidencia através do rápido consumo do reagente, conforme os cromatogramas mostrados na Figura 48. A proporção de substâncias produzidas pode ser verificada na Tabela 10.

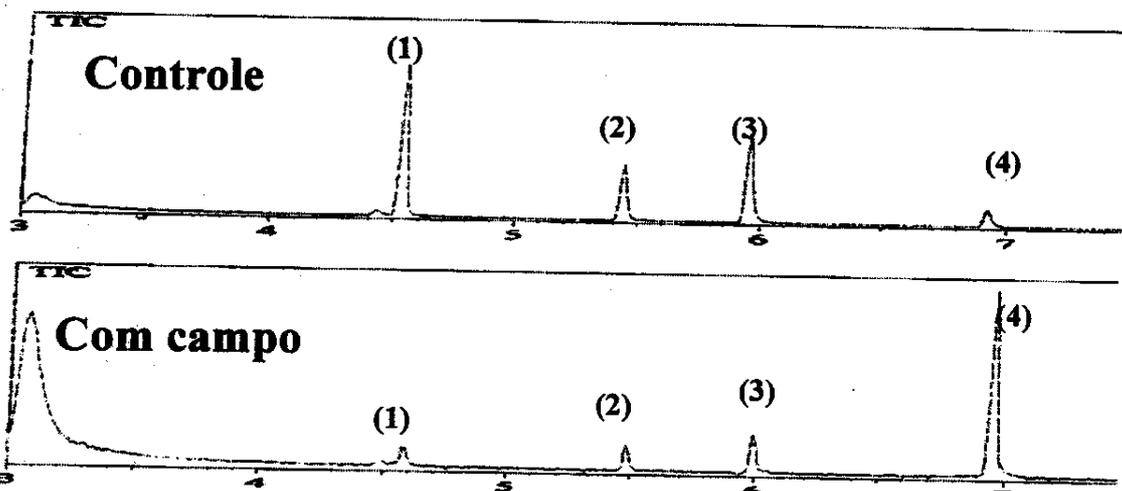
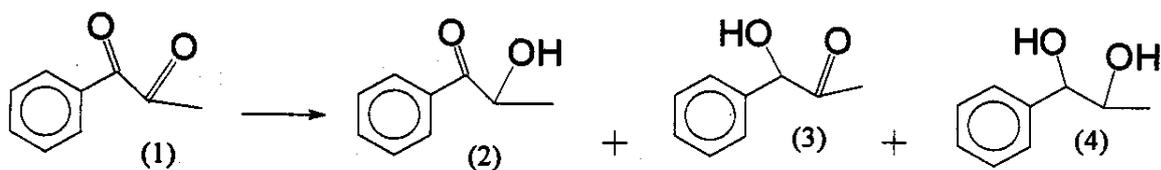


Figura 48: Reação de redução de dicetona promovida por *Saccharomyces cerevisiae* e cromatogramas obtidos por CG-MS.

Tabela 10: Proporções das substâncias envolvidas na redução de 1-fenil-1,2-propanodiona, obtidas do cromatograma da Figura 48.

Substância		Proporção	
		Grupo Tratado	Grupo Controle
(1)	1-fenil-1,2-propanodiona	0,057	0,495
(2)	1-fenil-1-hidroxi-2-propanona	0,086	0,176
(3)	1-fenil-2-hidroxi-2-propanona	0,143	0,282
(4)	1-fenil-1,2-propanodiol	0,714	0,047

Capítulo 7:

Conclusão

O escopo deste trabalho demonstrou evidências experimentais relevantes da ação do campo magnético em diversos sistemas químicos e biológicos.

A água desionizada, depois de exposta a campos magnéticos da ordem de 0,1 T, apresentou alterações em algumas de suas propriedades físico-químicas, e principalmente no aumento da absorção de radiação ultravioleta na faixa de 190 a 260 nm. Foi ainda capaz de influenciar a germinação e o desenvolvimento de vegetais.

Ficou também demonstrada a influência de campo magnético na cristalização de carbonato de cálcio. Verificaram-se alterações no aspecto, no tamanho e no número de cristais de carbonato de cálcio formados.

Os experimentos realizados com *Saccharomyces cerevisiae* e leite tiveram caráter apenas exploratório e apresentaram evidências da influência do campo magnético sobre o crescimento e a atividade de microorganismos.

Experimentalmente, o fato de que o campo magnético altera o comportamento de sistemas que contêm água e da própria água em si, é incontestável. A explicação geral para este fato, entretanto, não é necessariamente óbvia.

Dentre os modelos apresentados na literatura até o momento, com a proposta de explicar as propriedades físico-químicas da água líquida, os que tratam a água como mistura de diferentes arranjos de moléculas de água $\{x(\text{H}_2\text{O})_i + y(\text{H}_2\text{O})_j + z(\text{H}_2\text{O})_k \dots\dots\}$, ou seja, uma população de *clusters* de água, são os que mais se adequam como suporte das evidências experimentais aqui apresentadas. Como exemplo, pode-se citar o modelo de Frank e Wen [24].

Se a água for considerada simplesmente como uma rede de moléculas igualmente associadas, como propõe o modelo de Pople [23], não é possível encontrar suporte para as evidências observadas.

Os resultados de aumento de absorvância nos espectros de ultravioleta da água após exposição a campos magnéticos encontram suporte nos trabalhos de Zvereva [100] e de Harvey *et al.* [99] que, por cálculos *ab initio*, demonstraram teoricamente a tendência de, à medida em que se diminui o tamanho dos *clusters* de água, diminuiu também a energia necessária para promover a transição eletrônica para estados excitados, Figura 37. Com base nesses dados, pode-se supor que a

exposição da água a campos magnéticos estaria agindo no sentido de favorecer a formação de *clusters* menores.

De maneira geral, pode-se dizer que a cauda da banda de absorção de UV da água líquida deslocou-se para regiões de menor energia, após a exposição da água a campo magnético, o que pode estar associado ao deslocamento da distribuição de tamanho de *clusters* de água, no sentido de *clusters* menores.

A proposta de diminuição do tamanho de *clusters* de água, quando esta é exposta a campos magnéticos, também é apresentada como a conclusão de estudos teóricos feitos por Zhou *et al.* [29], que se baseiam em acoplamento dos momentos magnéticos das moléculas de água.

Se a hipótese levantada estiver correta, é razoável supor que essa alteração populacional modifique as propriedades da água, frente aos diferentes ambientes químicos e biológicos a que foi submetida nos estudos realizados.

Referências bibliográficas

1. Blakely, R. J.; *Potential Theory in Gravity & Magnetic Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, 1996.
2. Fleming, J. A.; *Physics of the Earth VIII – Terrestrial Magnetism and Electricity*; McGraw-Hill Books Company: New York, 1939.
3. Reis, J. B. A.; "A teoria magnética de Michael Faraday: experimentos e idéias sobre o diamagnetismo"; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2000.
4. Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M.; *Lectures on Physics II*; Addison Wesley Publishing Company: Reading, Massachusetts, 1977; cap. 9.
5. National Geophysical Data Center, International Geomagnetic Reference Field; <http://www.ngdc.noaa.gov/cgi-bin/Seg/gmag/igrfpg.pl>, acessada em dezembro de 2001.
6. Phillips, J. B.; *J. Theor. Biol.* **1996**, *180*, 309.
7. Etheredge, J. A.; Perez, S. M.; Taylor, O. R.; Jander, R.; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 13845.
8. Munro, U.; Munro, J. A.; Phillips, J. B.; Wiltchko, R.; Wiltchko, W.; *Naturwissenschaften* **1997**, *84*, 26.
9. Deutschlander, M. E.; Borland, S. C.; Phillips, J. B.; *Nature* **1999**, *400*, 324.
10. Diebel, C. E.; Proksch, R.; Green, C. R.; Neilson, P.; Walker, M. M.; *Nature* **2000**, *406*, 299.
11. Weaver, J. C.; Vaughan, T. E.; Astumian, R. D.; *Nature* **2000**, *405*, 707.
12. Phillips, J. B.; Borland, S. C.; *Nature* **1992** *359*, 142.
13. Schulten, K. *Em Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics)*; Treusch, J., ed.; Vieweg: Braunschweig, 1982, vol. 22, p. 20.
14. Franks, F.; *Water*, The Royal Society of Chemistry – Burlington House, ed.: London, 1984.
15. Moran, L. A.; Scrimgeour, K. G.; Horton, H. R.; Ochs, R. S.; Rawn, J. D.; *Biochemistry*, 2nd ed.; Moran., L. A., ed.; Neil Patterson Publishers – Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ; 1994, cap. 3 e 12.
16. Cho, C. H.; Singh, S.; Robinson, G. W.; *Faraday Discuss.* **1996**, *103*, 19.
17. Chaplin, M.; South Bank University, London. <http://www.sbu.ac.uk/water/anmlies.html>, acessada em janeiro de 2002.

18. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed.; Lide, D. R., ed.; CRC Press: New York, 1997.
19. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1939, cap. 12.
20. Smith, R. S.; Kay, B. D.; *Nature* **1999**, *398*, 788.
21. Franks, F.; *Water, A Comprehensive Treatise*; Franks, F., ed.; Plenum Press: New York, 1973, vol. 1.
22. Eisenberg, D.; Kauzmann, W.; *The Structure and Properties of Water*, 2nd ed.; Oxford University Press: New York, 1970.
23. Pople, J. A.; *Proc. R. Soc. London* **1951**, *A 205*, 163.
24. Frank, H. S.; Wen, W. Y.; *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, *24*, 133.
25. Serway, R. A.; *Física 3 para Cientistas e Engenheiros com Física Moderna*, 3^a ed.; Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 1996, cap. 29-31.
26. Hirota, N.; Homma, T.; Sugowara, H.; Iwasoka, M.; Ueno, S.; Yokoi, H.; Katsudate, Y.; Fujiwara, S.; Kamamura, M.; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1995**, *34*, 991.
27. Ikezoe, Y.; Hirota, N.; Nakagawa, J.; Kitazawa, K.; *Nature* **1998**, *393*, 749.
28. Kitazawa, K.; Ikezoe, Y.; Uetake, H.; Hirota, N.; *Physica B*, **2001**, *294*, 709.
29. Zhou, K. X.; Lu, G. W.; Zhou, Q. C.; Song, J. H.; Jiang, S. T.; Xia, H. R.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1802.
30. Goldsworthy, A.; Whitney, H.; Morris, E.; *Water Res.* **1999**, *33*, 1618.
31. Wang, Y.; Babchin, A. J.; Chernyi, L. T.; Chow, R. S.; Sawatzky, R. P.; *Water Res.* **1997**, *31*, 346.
32. Fujiwara, S.; Nishimoto, Y.; *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 873.
33. Fujiwara, S.; Nishimoto, Y.; *Anal. Sci.*, **1992**, *8*, 875.
34. Aleksandrov, V. D.; Barannikov, A. A.; Dobritsa, N. V.; *Inorg. Materials (translation of Neorganicheskie Materialy)* **2000**, *36*, 875.
35. Zhao, Y.; Zhao, L. A.; Wei, X.; Han, B. H.; Yan, H. K.; *J. Therm. Anal.* **1995**, *45*, 13.
36. Ozeki, S.; Miyamoto, J.; Ono, S.; Wakai, C.; Watanabe, T.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4250.

37. Faigle, J. F. G.; Porto, M. E. G.; Canellas, J. M.; "Alteração nos valores de CMC de soluções aquosas de SDS (Dodecil Sulfato de Sódio) utilizando água tratada magneticamente" *52ª Reunião da Soc. Bras. para o Progresso da Ciência (SBPC)*, Brasília, DF, 2000.
38. Porto, M. E. G.; "Alterações de propriedades biológicas e físico-químicas da água induzidas por campos magnéticos"; *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998.
39. Ellingsen, F. T.; Vik, E. A.; *Proc. 14th World Cong. Int. Water Suppl. Assoc.*, Zurich, 12, 1982 (citado na referência 46).
40. Gehr, R.; Zhai, Z. A.; Finch, J. A.; Rao, S. R.; *Water Res.* **1995**, 29, 933.
41. Dalas, E.; Koutsoukos, P. G.; *J. Cryst. Growth* **1989**, 96, 802.
42. Donaldson, J. D.; Grimes, S.; *New Sci.* **1988**, 117, 43.
43. Klassen, V.; *Magnetic Treatment of Aqueous Systems*, Khimia: Moscow, 1982. (citado na referência 31).
44. Barrett, R. A.; Parsons, S. A.; *Water Res.* **1998**, 32, 609.
45. Coey, J. M. D.; Cass, S.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 209, 71.
46. Baker, S. J.; Judd, S.; *Water Res.* **1996**, 30, 247.
47. Bogatin, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 1280.
48. Barboza, M. A.; Porto, M. E. G.; Faigle, J. F. G.; "Influência do campo magnético na cristalização de carbonato de cálcio", *24ª Reunião da Soc. Bras. Quím.*, Poços de Caldas, MG, 2001.
49. Barboza, M. A.; Porto, M. E. G.; Faigle, J. F. G.; "Alteração de absorção de UV de água quando exposta a campos magnéticos", *24ª Reunião da Soc. Bras. Quím.*, Poços de Caldas, MG, 2001.
50. Faigle, J. F. G.; Barboza, M. A. "Modificação das propriedades físico-químicas da água por ação de campos magnéticos e sua ação sobre o desenvolvimento de vegetais", *52ª Reunião da Soc. Bras. para o Progresso da Ciência (SBPC)*, Brasília, DF, 2000.
51. Rai, S.; Singh, N. N.; Mishra, R. N.; *Med. Biol. Eng. Comput.* **1995**, 33, 614.
52. Zhu, Y.; Yan, L.; Cao, Z.; We, L.; Chen, Z.; *Hunan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **1999**, 26, 21-25, 32 (resumo Chemical Abstracts 130:356787).

53. Antiscale magnetic treatment, The School of Water Sciences, Cranfield University, <http://www.cranfield.ac.uk/sims/water/magnets.htm>, acessada em novembro de 2001.
54. Universidad de Oriente, Cuba, <http://www.uo.edu.cu/centros/CNEA/index.htm>, acessada em janeiro de 2002. Publicações internas do Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado em 2000:
- Viltre, R.; Sanfeliz, M.; Rodriguez, B.; Almenares, I.; Ocampo, A.; "Estudio de la solubilidad de algunos nitratos en agua tratada magnéticamente a 30 °C".
 - Viltre, R.; Mesa, J. M.; Vega, E.; Sanfeliz, M.; Almenares, I.; "Efecto del tratamiento magnético del agua sobre la solubilidad del carbonato de calcio y magnesio presentes en una muestra de incrustación a diferentes temperaturas".
 - Viltre, R.; Mesa, J. M.; Vega, E.; Sanfeliz, M.; Almenares, I.; "Estudo del efecto del tratamiento magnético de soluciones en la conductividad especifica de Nitrato de Sodio y Potassio a 30 °C".
 - Mesa, J. M.; Betancourt, M.; Tito, D.; Viltre, R.; Vega, E.; "Estudio del comportamiento del proceso de sedimentación en soluciones azucaradas a variar las proporciones de ácido fosfórico e hidróxido de cálcio".
55. Vermeirem, J.; US Patent 2652925, **1953**.
56. Catalit North America Inc., <http://www.catalit.com/about.html>; <http://www.catalit.com/download.html>, acessadas em dezembro de 2001.
57. Bradley, D.; *The Alchemist (web magazine)*; <http://www.chemweb.com/alchem/articles/985883675559.html>, acessada em janeiro de 2001.
58. Kochmarsky, V.; *Magn. Electr. Sep.* **1996**, 7, 77.
59. Katsuki, A.; Tokunaga, R.; Watanabe, S.; Tanimoto, Y.; *Chem. Lett.* **1996**, 8, 607.
60. Faigle, J. F. G.; Porto, M. E. G.; "Evidências de alterações de comportamentos da água quando submetida a campos magnéticos"; *Congresso Brasileiro: A Homeopatia no Século XXI*, Campinas, SP, 2000.
61. Chemical Abstracts, subject: magnetic water, 1990-2000.
62. Burchard, J. F.; Nguyen, D. H.; Richard, L.; Block, E.; *J. Dairy Sci.* **1996**, 79, 1549.
63. Sidaway, G. H.; *Nature* **1966**, 211, 303.
64. Murr, L.E.; *Nature* **1963**, 200, 490.

65. Moon, J. D.; Chung, H. S.; *J. Electrostat.* **2000**, *48*, 103.
66. Lin, I. J., Yotvat, J.; *J. Magn. Mater.* **1990**, *83*, 525.
67. Harari, M.; Lin, I.; *Water Irrig. Rev.* **1989**, *9*, 4.
68. Rai, S.; *Electro-Magnetobiol.* **1994**, *13*, 237.
69. Garg, T. K.; Agarwal, N.; Rai, S.; *Electro-Magnetobiol.* **1995**, *14*, 107.
70. Gamayunov, N. I.; *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **1983**, *56*, 975.
71. Roentgen, W. C.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1892**, *45*, 91.
72. Sorenson, J. M.; Hura, G.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9149.
73. Bernal, J. D.; Fowler, R. H.; *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 515.
74. Mecke, N.; Baumann, J. E.; *Phys. Zeits.* **1932**, *33*, 833.
75. Narten, A. H.; Levy, H. A.; *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2263.
76. Soper, A. K.; Phillips, M. G.; *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47.
77. Hura, G.; Sorenson, J. M.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9140.
78. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/>
79. Morgan, J.; Warren, B. E.; *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 666.
80. Katzoff, S.; *J. Chem. Phys.*, **1934**, *2*, 841.
81. Némethy, G.; Scheraga, H. A.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3382.
82. Bernal, J. D.; *Proc. Roy. Soc.* **1964**, *A 280*, 299.
83. Liu, K.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J.; *Science* **1996**, *271*, 929.
84. Cruzan, J. D.; Braly, L. B.; Liu, K.; Brown, M. G.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J.; *Science* **1996**, *271*, 59.
85. Liu, K.; Brown, M. G.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J.; *Science* **1996**, *271*, 62.
86. Speedy, R. J., *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3364.
87. Teeter, M. M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 6014.
88. Niedle, S.; Berman, H.; Shieh, H. S; *Nature* **1980**, *288*, 129.
89. Gonzalez, E. H.; Poltev, V. I.; Teplukhin, A. V.; Malenkov, G. G; *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 851.
90. Wales, D. J.; Ohmini, I.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4059.
91. Plumer, P. L. M.; Chen, T. S.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *87*, 4190.
92. Pillardy, J.; Olszewski, K. A.; Piela, L.; *J. Mol. Struct.* **1992**, *270*, 277.

93. Searcy, J. Q.; Fenn, J. B.; *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 5282.
94. Holland, P. M.; Castleman Jr., A. W.; *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5984.
95. Hermann, V.; Kay, B. D.; Castleman Jr., A. W.; *Chem. Phys.* **1982**, *72*, 185.
96. Shi, Z.; Ford, J. V.; Wei, S.; Castleman, A. W.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8009.
97. König, S.; Fales, H. M.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 814.
98. Chaplin, M. F.; *Biophys. Chem.* **1999**, *83*, 211.
99. Harvey, J. N.; Jung, J. O.; Gerber, R. B.; *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 8747.
100. Zvereva, N. A.; *Russ. Phys. J.*, **1999**, *42*, 860.
101. Irvin, J. A.; Quickenden, T. I.; *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4416.
102. Faigle, J. F. G; Porto, M. E. G.; Barboza, M. A.; *Revista da Associação Médica Brasileira de Homeopatia, no prelo.*
103. Supergauss Ltda., *Catálogo de especificação técnica de ímãs*; São Paulo, 1999.
104. *Purificação de Água para Laboratórios*; Material de treinamento; Millipore: São Paulo, 2001.
105. *Regras para Análise de Sementes*; Ministério da Agricultura e Reforma Agrária: Brasília, DF, 1992.
106. Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S.; *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*; John Wiley & Sons: New York, 1978.
107. Labouriau, L. G.; *A Germinação das Sementes*; Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos: Washington, D.C., 1983.
108. Dixon, W. J.; Massey Jr., F. J.; *Introduction to Statistical Analysis*; McGraw Hill: New York, 1969.
109. Reina, F. G.; Pascual, L. A.; Fundora, I. A.; *Bioeletromagnetics* **2001**, *22*, 596.
110. Silva, B. D.; Guerra, A. F.; Rein, T.A.; Anjos, J. R. N.; Alves, R. T.; Rodrigues, G. C.; Silva, I. A. C.; *Trigo para o Abastecimento Familiar*, EMBRAPA-SPI: Brasília, DF, 1996.
111. International Rules for Seed Testing; *Seed Sci. Technol.* **1993**, *21*, Supplement.
112. Popinigis, F.; *Fisiologia da Semente*; Ministério da Agricultura – Agiplan: Brasília, DF, 1977.

113. *Origin*, versão 6.1052, Origin Lab corporation, 2000.
114. Volpe, P. L. O.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 49.
115. Wadsö, I.; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 79.
116. Sigstad, E. E.; Prado, F. E.; *Thermochim. Acta* **1999**, *326*, 159.
117. Sigstad, E. E.; Schabes, F. I.; *Thermochim. Acta* **2000**, *349*, 95.
118. Bewley, D.; *Conferência na Universidade Federal de Lavras*, Lavras, MG, 2001.
119. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994, cap. 16, 17, 24, 28.
120. Lange, N. A.; *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed.; Dean, J. A., ed.; McGraw-Hill: New York, 1977.
121. Daniels, F.; *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 7th ed., 1970.
122. Wonnacott, H. T.; Wonnacott, R. J.; *"Introductory Statistics"*, John Wiley & Sons: New York, 1972, cap.10.
123. Devlin, J. P.; Joyce, C.; Buch, V.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1974.
124. *"The Photonic Reference Wall Chart"*; Laurin Publishing Co.Inc., 1986.
125. Calvert, J. G.; Pitts Jr., J. N.; *Photochemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1966, p. 200.
126. Bangham, A. D.; Hill, M. W.; *Nature* **1972**, *237*, 408.
127. Litjens, R. A. J.; Quickenden, T. I.; Freeman, C. G.; *Applied Optics* **1999**, *38*, 1216.
128. Cary Spectrophotometers Hardware operation manual; Publication No. 85 101375 00; Varian: Australia, 1995.
129. *Microsoft® Excel 97*; Microsoft Corporation, 1997.
130. Wales, D. J.; Hodges, M. P.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 65.
131. Dana, J. D.; *Manual de Mineralogia*; Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 1969, Vol. 2, cap. 5.
132. Dana, J. D.; *Manual de Mineralogia*; Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 1969, Vol. 1, p. 177.

133. <http://mineral.galleries.com/minerals/property/index.htm>;
<http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/aragonit/aragonit.htm>;
<http://mineral.galleries.com/minerals/carbonat/calcite/calcite.htm>;
134. Font-Altaba, M.; *Atlas de Mineralogia*, 5^a ed.; Livro Ibero-Americano: Rio de Janeiro, 1980, p. D-2 e D-3.
135. *Image Pro-Plus*; versão 3.0, Media Cybernetics: Silver Spring, MD, 1996.
136. Gould, G. W.; *Elermezesi-Ipar*. 1997, 51, 102 (resumo CAB 980402903).
137. Barbosa-Canovas, G. V.; Swanson, B. G.; *Minimal processing and ready made foods. International Symposium at SIK (Swedish Food Institute)*, Goteborg, Sweden, 1996 (resumo CAB 970403433).
138. Cohen-Maurel, E.; Paquin, P.; Pouliot, Y.; Sithian, P.; Simard, R.; Gauthier, S. F.; Lacroix, C.; Vuilleumard, J.C. Boudreau, A.; Goulet, J.; *Process-Rennes*. 1991, (Resumo Human Nutrition no. 1058, 44).
139. Yang, K.; Wang, F.; Xia, F.; Duan, S.; Zhang, L.; *Weishengwuxue Tongbao* 1999, 26, 336. (Resumo Chemical Abstract: 133:16342).