

# Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann  
(Organizador)



**Atena**  
Editora

Ano 2020

# Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann  
(Organizador)



**Atena**  
Editora

Ano 2020

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Diagramação:** Karine de Lima

**Edição de Arte:** Lorena Prestes

**Revisão:** Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

### **Conselho Editorial**

#### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense  
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice  
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás  
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará  
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa  
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília  
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília  
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina  
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria  
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá  
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto  
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás  
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo  
Prof. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza  
Prof. Dr. Adailson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba  
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar  
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo  
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil  
 Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
 Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária  
 Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná  
 Prof<sup>a</sup> Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
 Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco  
 Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
 Prof<sup>a</sup> Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará  
 Prof<sup>a</sup> Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ  
 Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás  
 Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados  
 Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá  
 Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados  
 Prof<sup>a</sup> Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal  
 Prof<sup>a</sup> Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo  
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
E93	<p>Evolução na ciência e engenharia de materiais [recurso eletrônico] / Organizador Henrique Ajuz Holzmann. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020.</p> <p>Formato: PDF            Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader            Modo de acesso: World Wide Web            Inclui bibliografia            ISBN 978-85-7247-921-9            DOI 10.22533/at.ed.219201601</p> <p>1. Engenharia de materiais – Pesquisa – Brasil. I. Holzmann, Henrique Ajuz.</p> <p style="text-align: right;">CDD 620.11</p>
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

Atena Editora  
 Ponta Grossa – Paraná - Brasil  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

## APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais, se tornou um dos grandes pilares da revolução técnica industrial, devido a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que apresentem melhores características e propriedades físico-químicas. Grandes empresas e centros de pesquisa investem maciçamente em setores de P&D a fim de tornarem seus produtos e suas tecnologias mais competitivas.

Destaca-se que a área de material compreende três grandes grupos, a dos metais, das cerâmicas e dos polímeros, sendo que cada um deles tem sua importância na geração de tecnologia e no desenvolvimento dos produtos. Aliar os conhecimentos pré-existentes com novas tecnologias é um dos grandes desafios da nova engenharia.

Neste livro são explorados trabalhos teóricos e práticos, relacionados as áreas de materiais, dando um panorama dos assuntos em pesquisa atualmente. Apresenta capítulos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais, com aplicações nos mais diversos ramos da ciência, bem como assuntos relacionados a melhoria em processos e produtos já existentes, buscando uma melhoria e a redução dos custos.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais.

Boa leitura!

Henrique Ajuz Holzmann

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO DE FIBRAS VEGETAIS NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E MORFOLOGIA DA FRATURA DE COMPÓSITOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E ALINHADAS	
Fábio Santos de Sousa Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho Luciano Monteiro Almeida Roberto Tetsuo Fujiyama	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016011</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>10</b>
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS COM FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS CONTÍNUAS E ALINHADAS	
Luciano Monteiro Almeida César Tadeu Nasser Medeiros Branco Douglas Santos Silva Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho Roberto Tetsuo Fujiyama	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016012</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>23</b>
CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILTRO REDUTOR DE SULFETO DE HIDROGÊNIO E UMIDADE DO BIOGÁS	
Mateus Sousa Pinheiro Gabrielle Dias Coelho Maria del Pilar Hidalgo Falla	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016013</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>36</b>
DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MICRODOMÍNIOS DENTRO DE PICHE MESOFÁSICO PRECURSOR PARA FIBRAS DE CARBONO	
Caio Cesar Ferreira Florindo Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016014</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>51</b>
NANOBIOSENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM APTAMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A EM CAFÉ TORRADO	
Maurília Palmeira da Costa Itala Gabriela Tavares Lima Idjane Silva de Oliveira Cesar Augusto Souza de Andrade Maria Danielly Lima de Oliveira	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016015</b>	

<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>63</b>
DETECÇÃO ESPECÍFICA DE SCHISTOSOMA MANSONI EM LCR USANDO UM BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE DNA BASEADO EM NANOPARTICULAS DE OURO E MERCAPTOSILANO	
Giselle Soares dos Santos César Augusto Sousa de Andrade Fábio Lopes de Melo Maria Danielly Lima de Oliveira	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016016</b>	
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>73</b>
PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS BIOMIMÉTICOS A PARTIR DE UM NOVO SISTEMA DE <i>ELECTROSPINNING</i> PARA ENGENHARIA DE TECIDOS DOS MENISCOS DO JOELHO	
Thiago Domingues Stocco Anderson de Oliveira Lobo	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016017</b>	
<b>CAPÍTULO 8</b> .....	<b>87</b>
PLATAFORMA NANOSTRUTURADA BASEADA EM APTÂMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A	
Maurília Palmeira da Costa Ítala Gabriela Tavares Lima Idjane Silva de Oliveira Cesar Augusto Souza de Andrade Maria Danielly Lima de Oliveira	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016018</b>	
<b>CAPÍTULO 9</b> .....	<b>96</b>
CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PLA/ZNO POR REOLOGIA E NMR NO DOMÍNIO DO TEMPO	
Amanda Ramos Aragão Melo José Carlos Dutra Filho Maria Inês Bruno Tavares	
<b>DOI 10.22533/at.ed.2192016019</b>	
<b>CAPÍTULO 10</b> .....	<b>108</b>
INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE CÁLCIO E BÁRIO EM COMPOSIÇÕES DE PEROVSKITAS $TR_{(1-x)}M_xO_3$ (TR= PR, GD), (M = CA, BA) (X= 0,2) NA ATIVIDADE CATALÍTICA	
Cássia Carla de Carvalho Anderson Costa Marques Symone Leandro de Castro Davidson Nunes de Oliveira Filipe Martel de Magalhães Borges Alexandre de Sousa Campos	
<b>DOI 10.22533/at.ed.21920160110</b>	
<b>CAPÍTULO 11</b> .....	<b>119</b>
CERÂMICAS AVANÇADAS: PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS TERRA RARA-NÍQUEL	
Bruna Niccoli Ramirez Márcia Tsuyama Escote	
<b>DOI 10.22533/at.ed.21920160111</b>	



**CAPÍTULO 12 ..... 133**

INSERÇÃO DE ESCÂNDIO E FÓSFORO NO SEMICONDUTOR DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Eduardo Felipe De Carli  
Eliane Kujat Fischer  
Natali Amarante da Cruz  
Alberto Adriano Cavalheiro

**DOI 10.22533/at.ed.21920160112**

**CAPÍTULO 13 ..... 146**

INDUTORES DE RÁDIO FREQUÊNCIA EXTERNOS COM ALTOS FATORES DE QUALIDADE USANDO OURO, SU8 E ALUMINA

Lucas Martins Miranda de Almeida  
Alexandre da Silva Nascimento  
Richard Alexandrino de Macedo  
Angélica dos Anjos Ayala

**DOI 10.22533/at.ed.21920160113**

**CAPÍTULO 14 ..... 153**

INCLUSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $3Y-ZrO_2$  EM MATRIZ DE  $A-AL_2O_3$  PARA CONFEÇÃO DE INSERTO CERÂMICO

Miguel Adriano Inácio  
José Victor Candido de Souza  
Maria do Carmo de Andrade Nono  
Sergio Luiz Mineiro  
Daniel Alessander Nono

**DOI 10.22533/at.ed.21920160114**

**CAPÍTULO 15 ..... 160**

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES IN CDSE/CDTE AND CDSE/CDTE NANOCRYSTALS PREPARED BY AQUEOUS SYNTHESIS

Raul Fernando Cuevas Rojas  
Miguel Angel González Balanta  
Silvio José Prado  
Pablo Henrique Menezes  
Lauro Antonio Pradela Filho  
Victor Ciro Solano Reynoso

**DOI 10.22533/at.ed.21920160115**

**CAPÍTULO 16 ..... 170**

PRODUCTION OF ALKALINE PHOSPHATASE BY DENTAL PULP STEM CELLS IN INTERFACE WITH PLASMA MODIFIED TITANIUM

Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo  
Laís Albuquerque Vasconcelos  
Clodomiro Alves Junior  
Jussier Oliveira Vitoriano  
Hugo Alexandre de Oliveira Rocha  
Moacir Fernandes de Queiroz Neto  
José Sandro Pereira da Silva

**DOI 10.22533/at.ed.21920160116**

**CAPÍTULO 17 ..... 187**

SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE ALUMINA TRI-HIDRATADA

Ricardo Ritter de Souza Barnasky  
Cristiane Wienke Raubach Ratmann  
Marciel Gaier  
Mário Lúcio Moreira  
Sergio da Silva Cava

**DOI 10.22533/at.ed.21920160117**

**CAPÍTULO 18 ..... 201**

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS

Rafael Gleymir Casanova da Silva  
Maria Isabel Collasius Malta  
Severino Leopoldino Urtiga Filho  
Sara Horácio de Oliveira  
Magda Rosângela Santos Vieira

**DOI 10.22533/at.ed.21920160118**

**CAPÍTULO 19 ..... 207**

INFLUENCE OF THE ALUMINA ADDITION IN THE WEAR RESISTANCE OF THE SINTERED AISI 52100 STEEL

Bruna Horta Bastos Kuffner  
Gilbert Silva  
Carlos Alberto Rodrigues  
Geovani Rodrigues

**DOI 10.22533/at.ed.21920160119**

**CAPÍTULO 20 ..... 212**

IMPROVEMENT OF TITANIUM SURFACE WITH PLASMA NITRIDING TREATMENT

Laís Albuquerque Vasconcelos  
Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo  
Clodomiro Alves Junior  
Jussier Oliveira Vitoriano  
Hugo Alexandre de Oliveira Rocha  
Moacir Fernandes de Queiroz Neto  
José Sandro Pereira da Silva

**DOI 10.22533/at.ed.21920160120**

**CAPÍTULO 21 ..... 226**

AValiação de termofosfatos de alumínio com a adição de escória siderúrgica

Maria Sílvia Camarão de Sousa  
Oscar Jesus Choque Fernandez  
Edilson Carvalho Brasil  
Marcondes Lima da Costa  
Érika Raiol Pinheiro  
Marlo Oliveira Costa

**DOI 10.22533/at.ed.21920160121**

**CAPÍTULO 22 ..... 236**

CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE ALTO-FORNO DE UMA SIDERÚRGICA INTEGRADA DO SUDESTE DO PARÁ

Wellington Bruno Silva de Jesus

Alacid do Socorro Siqueira Neves

Emanuel Negrão Macêdo

José Antônio da Silva Souza

Luiz Felipe Silva Pereira

Roseane de Lima Silva

Verônica Scarpini Cândido

Antonio Lourenço da Costa Neto

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

Daniel José Lima de Sousa

**DOI 10.22533/at.ed.21920160122**

**CAPÍTULO 23 ..... 242**

MÉTODO EQUACIONADO PARA PREVISÃO DO TEMPO DE REMOAGEM DE MINÉRIO DE FERRO

Simone Silva Neves

Filipe Mattos Gonçalves

Júnia Soares Alexandrino

Telma Ellen Drumond Ferreira

**DOI 10.22533/at.ed.21920160123**

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 254**

**ÍNDICE REMISSIVO ..... 255**

## DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MICRODOMÍNIOS DENTRO DE PICHE MESOFÁSICO PRECURSOR PARA FIBRAS DE CARBONO

Data da submissão: 07/11/2019

Data de aceite: 08/01/2020

### Caio Cesar Ferreira Florindo

Pesquisador colaborador no departamento de Físico-química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP.

Link do Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5188604740015151>

### Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

Professor colaborador associado no departamento de Físico-química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP.

Link do Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0541821557673637>

**RESUMO:** Este trabalho propõe uma teoria mesoscópica do contínuo para descrever o comportamento de microdomínios dentro do piche mesofásico. Presume-se que os microdomínios tenham uma orientação, a qual é determinada pela orientação média das partículas que o formam. No espaço mesoscópico, são apresentadas equações de balanço para os microdomínios. O procedimento de Müller-Liu é empregado para descrever as propriedades termodinâmicas dos microdomínios. Esta investigação é primariamente designada para

analisar como a orientação dos microdomínios afeta as propriedades termodinâmicas básicas do piche mesofásico. Uma equação de balanço para diretor microscópico é incluída na desigualdade de entropia e novas funções termodinâmicas generalizadas são também deduzidas. As restrições sobre as funções constitutivas impostas pela segunda lei são obtidas pelo método de Lagrange. O estado de equilíbrio termodinâmico para os microdomínios dentro do piche mesofásico é definido por meio da desigualdade de entropia. O modelo mesoscópico deduzido é apresentado como uma nova ferramenta para estudos experimentais, uma vez que pode ser usado para determinar ou estimar como as propriedades dos microdomínios se alteram ao longo do tempo. Possíveis extensões deste modelo podem ser usadas para descrever as propriedades mecânicas e reológicas das fibras de carbono.

**PALAVRAS-CHAVE:** Teoria mesoscópica do contínuo, Microdomínios, Piche mesofásico, Fibras de carbono

### ON THE THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF THE MICRODOMAINS WITHIN CARBON FIBERS PRECURSORY MESOPHASE PITCH

**ABSTRACT:** This paper proposes a mesoscopic continuum theory to describe the behavior of microdomains within mesophase pitch. The

microdomains have an orientation, which is determined by averaging the orientations of the particles that form them. On the mesoscopic space, we present the balance equations for microdomains and employ the Müller-Liu procedure to describe the thermodynamic behavior of the microdomains. This investigation primarily aim is to analyze how the microdomains orientation affect the basic thermodynamic properties of the mesophase pitch. We include a microscopic director balance equation in the entropy inequality exploitation and deduce new generalized thermodynamic relations. Considering the Lagrange method, we derive the restrictions on constitutive functions imposed by the second law of thermodynamics. By exploiting the entropy inequality, we also define the microdomains thermodynamic equilibrium state within the mesophase pitch. The presented mesoscopic model is deduced as a new tool for experimental studies, since it can be used to determine or estimate how the microdomains properties change over time. One can use possible extensions of this model to describe the mechanical and rheological properties of carbon fibers.

**KEYWORDS:** Mesoscopic continuum theory, Mesophase pitch, Microdomains, Carbon fibers.

## 1 | INTRODUÇÃO

As fibras de carbono são componentes fundamentais para o desenvolvimento de materiais compósitos avançados. Suas propriedades físicas, térmicas e elétricas combinadas com a baixa densidade, tornam as fibras de carbono um material de grande interesse em diferentes ramos das indústrias aeroespacial, militar, automobilística, de construção, materiais esportivos, próteses e para muitas outras aplicações (GOODHEW et al., 1975). Nos dias atuais, as fibras de carbono têm sido amplamente utilizadas como reforços na matriz polimérica de materiais compósitos sob a forma de tecidos têxteis, fibras e mechas contínuas. A alta demanda destes materiais na indústria deve-se principalmente às suas propriedades mecânicas, em especial ao seu elevado módulo de elasticidade e força específica (CHAND, 2000; CATO; EDIE, 2003; HUANG, 2009).

Em geral, as propriedades das fibras de carbono dependem dos precursores orgânicos e das técnicas experimentais empregadas durante seu processo de produção. Atualmente, três precursores são usados para produzir as fibras de carbono: poliácridonitrila (PAN), rayon (ou celulose) e piche (mesofásico e isotrópico). No atual mercado de fibras de carbono, a PAN é o principal precursor utilizado na indústria, sobretudo na fabricação de fibras para aplicações estruturais, onde é exigido que o material apresente uma alta força de resistência à tração (CHAND, 2000). Por outro lado, as fibras de carbono baseadas em piche são comumente empregadas em aplicações que exigem um elevado módulo de elasticidade e uma alta condutividade térmica, como por exemplo, em satélites, aeronaves espaciais, materiais de gerenciamento térmico e outras. Já as fibras baseadas em rayon, as quais têm como características a baixa condutividade elétrica e uma força específica média, em geral são empregadas

em aplicações bastante específicas tais como escudos térmicos e cones de mísseis (EDIE; DUNHAM, 1989; HUANG, 2009).

É bem divulgado, na literatura, que a microestrutura das fibras (microdomínios) afeta diretamente suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Talvez, as fibras de carbono baseadas em piche mesofásico sejam os materiais onde tal influência é visivelmente mais explícita. Porque, neste tipo de fibra, há um alto grau de orientação dos cristais ao longo de seu eixo, o que produz um valor muito elevado para o módulo de elasticidade, sendo este, inclusive, o valor mais alto observado entre todos os tipos de fibras de carbono (HUANG, 2009). Além disso, esta característica microscópica também influencia implicitamente a elevada condutividade térmica e elétrica da fibra (CATO; EDIE, 2003).

Ao longo das últimas décadas, inúmeros esforços foram dedicados à melhor compreensão das propriedades observadas em fibras de carbono de piche mesofásico. Tais esforços foram voltados quase que exclusivamente no sentido de otimizar o custo benefício do processo de produção destas fibras, bem como melhorar suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, principalmente sua força de resistência à tração e compressão. No entanto, a estrutura interna e as propriedades finais destas fibras dependem enormemente das condições de processo usadas em sua produção. Isto faz com que o processo de obtenção destas fibras seja muito complexo e, ao mesmo tempo, custoso do ponto de vista financeiro (CHAND, 2000; HUANG, 2009). Talvez, uma das maneiras de aprimorar a produção destas fibras e, conseqüentemente diminuir o seu custo de produção, seja por meio do emprego de modelos teóricos para otimização dos experimentos. Todavia, a complexidade das etapas de produção das fibras de carbono torna o desenvolvimento de tais modelos uma tarefa bastante complicada e, ao mesmo tempo, desafiadora.

Na literatura sobre fibras de carbono, há poucos modelos teóricos que visem descrever e prever as propriedades das fibras baseadas em piche mesofásico. Muitos deles são restritos a um determinado estágio do processo de produção da fibra ou, frequentemente, não empregam em sua formulação nenhuma abordagem termodinâmica para processos fora do equilíbrio, limitando-se ao uso da termostática clássica. Tal fato torna estes modelos bastante restritos a determinadas faixas de aplicação e, conseqüentemente, insatisfatórios para a descrição e previsão de muitas entre as propriedades termodinâmicas, mecânicas e elétricas das fibras produzidas do piche mesofásico. Portanto, em vista das limitações teóricas e práticas vigentes nos modelos atuais, o presente trabalho propõe um modelo mesoscópico contínuo (FLORINDO; BASSI; PAPENFUSS, 2017) para estudar e descrever as propriedades termodinâmicas e mecânicas dos microdomínios dentro das fibras de carbono de piche mesofásico.

## 2 | TEORIA MESOSCÓPICA CONTÍNUA

### 2.1 Espaço mesoscópico

Na teoria mesoscópica do contínuo, as variáveis que descrevem as características microscópicas do material são definidas em diversidades topológicas do espaço euclidiano  $\mathbb{R}^n$  e os campos referentes a todas as variáveis macroscópicas são estendidos do espaço-tempo  $(x, t)$  para o chamado espaço mesoscópico (BLENK et al., 1991). Matematicamente, o espaço mesoscópico é definido como o espaço produto entre diversidades topológicas do espaço euclidiano  $\mathbb{R}^n$ , da seguinte maneira:

**Definição 1.** *Seja  $\mathbf{m} \in \mathfrak{D}^i$  um conjunto de variáveis adicionais em um espaço euclidiano  $\mathfrak{D}^i$  com dimensão  $i$ , sobre o qual uma integração pode ser definida. Assim define-se um espaço mesoscópico  $\mathcal{M}$  de dimensão  $d = i + 4$  por*

$$\mathcal{M}^d = \mathfrak{D}^i \times \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^1, \text{ onde } (\mathbf{m}, \mathbf{x}, t) \in \mathcal{M}^d. \quad (1)$$

Aqui, o espaço euclidiano  $\mathfrak{D}^i$  é dado pelo conjunto  $\mathbf{m}$ , o qual representa os valores dos graus internos de liberdade (características microscópicas) do material. Logo, a escolha de  $\mathfrak{D}^i$  depende da caracterização da microestrutura do material sob estudo.

No espaço mesoscópico podemos também introduzir uma função de distribuição mesoscópica (FDM),

$$f(\mathbf{m}, \mathbf{x}, t) \equiv f(\cdot), \text{ com } (\cdot) \equiv (\mathbf{m}, \mathbf{x}, t) \in \mathcal{M}^d. \quad (2)$$

Esta função  $f(\cdot)$  descreve a distribuição das variáveis adicionais ao redor da posição  $\mathbf{x}$  em um tempo  $t$ . A função  $f(\cdot)$  é sempre normalizada, ou seja,

$$\int f(\cdot) d\mathfrak{D} = 1. \quad (3)$$

Em particular a densidade de massa mesoscópica  $\rho(\cdot)$  é definida por meio da FDM como

$$\rho(\cdot) = \rho(\mathbf{x}, t) f(\cdot), \quad (4)$$

onde  $\rho(\mathbf{x}, t)$  é a densidade de massa macroscópica, a qual pode ser definida pela integração

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int \rho(\cdot) d\mathfrak{D}. \quad (5)$$

Além disso, outros campos mesoscópicos podem ser definidos de forma semelhante à densidade de massa mesoscópica.

## 2.1 Equações de balanço mesoscópicas para microestruturas

O material sob estudo nesta pesquisa é piche mesofásico, cujo elementos microestruturais (microdomínios, moléculas, cristais e outros) possuem simetria uniaxial. Na literatura de fibras de carbono, o piche mesofásico é descrito como um tipo de cristal líquido nemático constituído por partículas de formato discoide que apresentam uma ordem de orientação (EDIE; DUNHAM, 1989). Logo, para justificar tais características peculiares, o presente estudo considera que a orientação e o formato das partículas seja definido por meio da diversidade esfera unitária,  $\mathbb{S}^2 \in \mathcal{D}$ . Desde que isto seja considerado, então a orientação das partículas passa a ser determinada por um diretor microscópico,  $\mathbf{n} \in \mathbb{S}^2$ , definido a nível molecular, o qual geralmente representa um vetor unitário apontando em uma direção temporária da partícula. Entretanto, neste estudo o diretor microscópico é usado para descrever a orientação de aglomerados de moléculas dentro de um microdomínio cristalino (Figura 1).

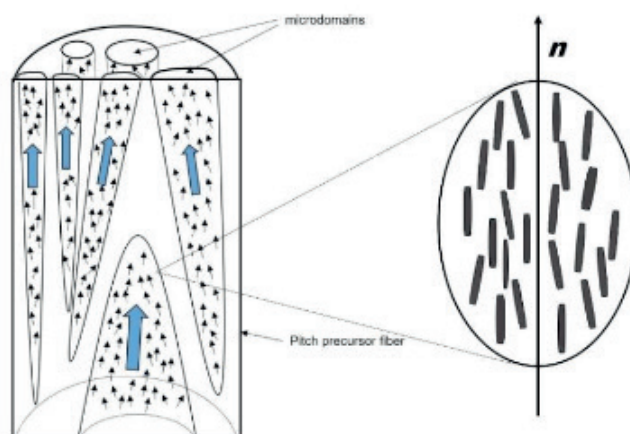


Figura 1. Esquema mostrando os microdomínios e suas orientações em uma fibra de carbono advinda do piche mesofásico. As setas pequenas representam as orientações das moléculas, enquanto que as setas largas e maiores representam a orientação dos microdomínios. Esta figura foi adaptada de Hamada et al. (1990).

Como demonstrado experimentalmente por Bourrat et al. (1990), estes microdomínios são regiões mesofásicas formadas por aglomerados de moléculas discoides que exibem comportamento anisotrópico bem como uma ordem orientacional de longo alcance. A orientação dos microdomínios é dada pela orientação média das partículas que o formam. Assim, a orientação macroscópica do eixo da fibra é definida em termos das orientações apresentadas pelos microdomínios. Portanto, com base nestas proposições, o espaço mesoscópico empregado neste trabalho para descrever a mistura mesofásica pode ser definido como

$$\mathcal{M}^6 = \mathbb{S}^2 \times \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^1, \text{ onde } (\mathbf{n}, \mathbf{x}, t) \in \mathcal{M}^6. \quad (6)$$



Uma vez que o espaço mesoscópico seja estabelecido, o próximo passo envolve o desenvolvimento das equações de balanço para o piche mesofásico. Nesta etapa, as equações de balanço foram formuladas para um ponto regular do sistema, com o fim de simplificar o tratamento matemático e a modelagem constitutiva da mistura. Basicamente, as equações foram obtidas por meio do teorema de transporte de Reynolds generalizado, o qual foi proposto inicialmente por Blenk et al. (1991). Matematicamente, este teorema é expresso como

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi + \nabla_x \cdot (\psi \mathbf{v} + \mathbf{\Gamma}_\psi) + \nabla_n \cdot (\psi \boldsymbol{\omega} + \mathbf{\Gamma}_\psi^*) = \mathfrak{s} + \mathfrak{p}, \quad (7)$$

onde  $\psi$  é o campo mesoscópico a ser balanceado,  $\mathbf{v}$  a velocidade material mesoscópica,  $\boldsymbol{\omega}$  ( $dn/dt$ ) a velocidade de alteração do diretor microscópico,  $\mathbf{\Gamma}_\psi$  o fluxo não convectivo do campo  $\psi$  no espaço  $\mathbb{R}^3$ ,  $\mathbf{\Gamma}_\psi^*$  o fluxo na diversidade esfera unitária  $\mathbb{S}^2$ ,  $\mathfrak{s}$  e  $\mathfrak{p}$  o suprimento e a produção do campo  $\psi$ , respectivamente. O símbolo  $(\nabla_x \cdot)$  é usado quando o operador divergente é aplicado no espaço euclidiano tridimensional  $\mathbb{R}^3$ , enquanto que  $(\nabla_n \cdot)$  se refere ao operador divergente na diversidade esfera unitária  $\mathbb{S}^2$ .

A identificação do campo  $\psi$  depende do balanço considerado. Por exemplo, quando  $\psi$  é um campo escalar, como a densidade de massa,  $\mathbf{\Gamma}_\psi$  e  $\mathbf{\Gamma}_\psi^*$  são vetores. Mas, se  $\psi$  é um campo vetorial, como na densidade de momento linear, então  $\mathbf{\Gamma}_\psi$  e  $\mathbf{\Gamma}_\psi^*$  são tensores de segunda ordem. Neste último caso,  $\psi \mathbf{v}$  corresponde ao produto tensorial dos vetores  $\psi$  e  $\mathbf{v}$ , normalmente escrito como  $\psi \otimes \mathbf{v}$ , analogamente acontecendo com  $\psi \boldsymbol{\omega}$ . As equações de balanço obtidas neste estudo são similares àquelas obtidas para cristais líquidos (BLENK et al., 1991). Entretanto, neste trabalho as equações foram deduzidas de uma forma diferente, usando o conceito de derivada material direcional,

$$\frac{d^\alpha Y_\alpha}{dt} = \frac{\partial Y_\alpha}{\partial t} + \mathbf{v}_\alpha \cdot \nabla_x (Y_\alpha) + \boldsymbol{\omega}_\alpha \cdot \nabla_n (Y_\alpha), \quad (8)$$

onde  $Y_\alpha$  é a densidade de alguma propriedade do sistema para o microdomínio  $\alpha$ . Os balanços para o piche mesofásico são apresentados de forma resumida na Tabela 1. As deduções matemáticas para estes balanços não são exibidas neste texto, mas elas podem ser encontradas em detalhes em nosso artigo recentemente publicado (FLORINDO; BASSI; PAPENFUSS, 2017).

Balanços	$\psi$	$\Gamma_\psi$	$\Gamma_\psi^*$	$\mathbf{s}$	$\mathfrak{p}$
Massa	$\rho$	0	0	0	$\sum \chi_\alpha = 0$
Momento	$\rho \mathbf{v}$	$\mathbf{T}$	$\mathbf{T}^*$	$\rho \mathbf{f}$	$\sum \mathbf{o}_\alpha = 0$
Spin	$\rho \mathbf{s}$	$\mathbf{W}$	$\mathbf{W}^*$	$\varepsilon: \mathbf{T} + \mathbf{g}$	$\sum \mathbf{i}_\alpha = 0$
Energia	$\rho \varepsilon + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \frac{1}{2} \rho \mathbf{s} \boldsymbol{\omega}$	$-\mathbf{v} \mathbf{T} - \mathbf{w} \mathbf{W} + \boldsymbol{\phi}$	$-\mathbf{v} \mathbf{T}^* - \boldsymbol{\omega} \mathbf{W}^* + \boldsymbol{\phi}^*$	$\mathbf{v} \cdot \rho \mathbf{f} + \boldsymbol{\omega} \cdot \rho \mathbf{g} + \rho r$	$\sum e_\alpha$
Entropia	$\gamma$	$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{E}^*$	$\rho \eta$	$\rho \sigma \geq 0$

Tabela 1. Quantidades mesoscópicas que surgem na equação de balanço geral para os campos densidade de massa  $\rho$ , momento linear  $\rho \mathbf{v}$ , spin  $\rho \mathbf{s}$ , energia  $\varepsilon$  e entropia  $\gamma$ .

**Variáveis:**  $\chi_\alpha$  - produção de massa do microdomínio  $\alpha$ ;  $\mathbf{T}$  tensor tensão em  $\mathbb{R}^3$ ;  $\mathbf{T}^*$  - tensor tensão em  $\mathbb{S}^2$ ;  $\mathbf{f}$  - força de corpo externo;  $\mathbf{o}_\alpha$  - produção de força de interação sobre o microdomínio  $\alpha$ ;  $\mathbf{s}$  - spin;  $\mathbf{W}$  - tensor acoplamento em  $\mathbb{R}^3$ ;  $\mathbf{w}^*$  - tensor acoplamento em  $\mathbb{S}^2$ ;  $\mathbf{g}$  - momento angular exercido por forças externas sobre o spin;  $\mathbf{i}_\alpha$  - produção de spin do microdomínio  $\alpha$ ;  $\mathbf{w}$  - velocidade angular (não confundir com  $\boldsymbol{\omega}$ );  $\varepsilon$  - energia interna;  $\boldsymbol{\phi}$  - vetor fluxo de calor em  $\mathbb{R}^3$ ;  $\boldsymbol{\phi}^*$  - vetor fluxo de calor em  $\mathbb{S}^2$ ;  $\rho r$  - suprimento de energia de uma fonte externa;  $e_\alpha$  - produção de energia do microdomínio  $\alpha$ ;  $\gamma$  densidade de entropia;  $\mathfrak{E}$  - fluxo de entropia em  $\mathbb{R}^3$ ;  $\mathfrak{E}^*$  - fluxo de entropia em  $\mathbb{S}^2$ ;  $\eta$  - suprimento de entropia;  $\sigma$  - produção de entropia.

### 3 | PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PICHE MESOFÁSICO

#### 3.1 Princípio de entropia de Müller

Para descrever as propriedades termodinâmicas do piche mesofásico, o princípio de entropia de Müller é empregado. Este princípio afirma que a produção de entropia de cada constituinte da mistura pode assumir qualquer valor, contando que a produção de entropia para a mistura mesofásica como um todo seja uma quantidade não negativa. Esta hipótese é conhecida como axioma de dissipação e equivale à segunda lei da termodinâmica (TRUESDALL, 1984). Com o intuito de atender esse axioma, o presente estudo empregou a seguinte formulação para o balanço de entropia de Müller (MÜLLER, 1985)

$$\frac{\partial \rho \gamma}{\partial t} + \nabla_x \cdot (\rho \gamma \mathbf{v} + \mathfrak{E}) = \rho \eta + \rho \sigma, \quad (9)$$

onde  $\gamma$  é a entropia específica,  $\mathfrak{E}$  o fluxo de entropia,  $\eta$  o suprimento de entropia e a produção de entropia. Essa equação representa a segunda lei da termodinâmica para processos fora do equilíbrio. Por meio dessa equação as restrições termodinâmicas para o piche mesofásico serão determinadas. Note que como consequência da

segunda lei da termodinâmica, a desigualdade

$$\sigma \geq 0 \quad (10)$$

deve ser mantida para todos os processos termodinâmicos (REIS; FLORINDO; BASSI, 2015). Levando em conta as restrições acima, a desigualdade de entropia foi avaliada para uma específica classe constitutiva estabelecida para o piche mesofásico. Neste estudo o espaço de estado usado para determinar as relações constitutivas corresponde ao conjunto de variáveis independentes

$$\mathfrak{T} = (\mathbf{n}, \mathbf{N}, \rho, \mathbf{D}, \theta, \nabla\theta), \quad (11)$$

onde  $\mathbf{N}$  é um vetor relacionado ao diretor microscópico  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{D}$  o tensor estiramento (parte simétrica do gradiente de velocidade),  $\theta$  o campo temperatura e  $\nabla\theta$  o gradiente desse campo. Devido aos princípios de objetividade e equipresença, o conjunto de variáveis dependentes,  $\mathcal{C}$ ,

$$\mathcal{C} = (\gamma, \varepsilon, \boldsymbol{\phi}, \mathbf{Q}, \mathbf{T}, \boldsymbol{\mathfrak{E}}) \quad (12)$$

deve ser formulado como função do espaço de estado  $\mathfrak{T}$ . A variável  $\mathbf{Q}$  é o tensor tensão diretor, advindo de uma equação de balanço para o diretor  $\mathbf{n}$ .

### 3.2 Consequências da desigualdade de entropia

A fim de relacionar o balanço de entropia com os demais balanços da mistura, o método de multiplicadores de Lagrange foi empregado para a determinação das relações termodinâmicas do piche mesofásico. Em resumo, este método envolve expandir a desigualdade de entropia subtraindo os produtos de cada equação de balanço com seus respectivos multiplicadores de Lagrange (LIU, 1972). Portanto, para a mistura investigada foi possível obter a seguinte desigualdade de entropia expandida

$$\begin{aligned} & \frac{d\gamma}{dt} + \nabla_x \cdot (\boldsymbol{\mathfrak{E}}) - \rho\eta - \Lambda^\rho \left[ \frac{d\rho}{dt} + \rho\nabla_x \cdot (\mathbf{v}) \right] \\ & - \Lambda^v \cdot \left[ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \nabla_x \cdot (\mathbf{T}) - \rho\mathbf{f} \right] - \Lambda^n \cdot \left[ \rho \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} - \nabla_x \cdot (\boldsymbol{\Theta}) - \rho\mathbf{G} - \mathbf{g} \right] \\ & - \Lambda^\varepsilon \left[ \rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \nabla_x \cdot (\boldsymbol{\phi}) - \text{tr}[\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}] - \boldsymbol{\Theta} \cdot \mathbf{J} - \mathbf{N} \cdot \mathbf{g} - \rho r \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Nesta equação,  $\Lambda^\rho$ ,  $\Lambda^v$ ,  $\Lambda^n$  e  $\Lambda^\varepsilon$  são os multiplicadores de Lagrange para massa, velocidade material, velocidade de alteração do diretor e energia, respectivamente.

Estes parâmetros são quantidades constitutivas auxiliares que devem ser determinadas durante a utilização da desigualdade de entropia. O ponto depois de  $\Lambda^v$  e  $\Lambda^n$  deve ser subentendido como um produto escalar entre estes multiplicadores vetoriais (os demais são escalares) e o balanço correspondente. É importante ressaltar que, em (13), aparecem os novos termos  $\Theta, J, N$  e  $G$ , advindos do balanço de energia. Estes termos surgem nesse balanço porque uma equação para velocidade de alteração do diretor é levada em conta nas deduções.

A fim de tornar tratável nosso modelo, algumas premissas constitutivas são assumidas, entre elas:

- Evidências experimentais com simples sistemas (TRUESDALL, 1984; MÜLLER, 1985) e misturas de partículas com orientação (FLORINDO; BASSI; PAPENFUSS, 2017) mostram que o multiplicador de Lagrange,  $\Lambda^\varepsilon$  é uma função universal da temperatura empírica  $\theta$ . Logo, por simplicidade,  $\Lambda^\varepsilon$  é assumido ser igual a  $1/\theta$ .
- As propriedades constitutivas do material não são definidas por suprimentos externos (MÜLLER, 1985). Como consequência, os termos de suprimento em (13) serão omitidos na investigação.

Assim, substituindo as relações constitutivas (11) e (12) em (13) e realizando todas as diferenciações requeridas de acordo com a regra de cadeia, pode-se obter depois de longos cálculos uma expressão compacta da forma

$$\mathbf{Z}(\mathfrak{I}) \cdot \mathbf{P} + \mathbf{y}(\mathfrak{I}) \geq 0, \quad (14)$$

onde  $\mathbf{Z}(\mathfrak{I})$  e  $\mathbf{y}(\mathfrak{I})$  representam funções das variáveis constitutivas independentes  $(\mathfrak{I})$ , porém não de  $\mathbf{P}$ ,

$$\mathbf{P} \in \left\{ \frac{d\mathbf{n}}{dt}, \frac{d\mathbf{N}}{dt}, \frac{d\rho}{dt}, \frac{d\mathbf{D}}{dt}, \frac{d\theta}{dt}, \frac{d\nabla\theta}{dt}, \nabla\mathbf{N}, \nabla\rho, \nabla(\nabla\theta), \nabla\mathbf{D} \right\}. \quad (15)$$

Como a desigualdade (14) deve ser mantida para valores arbitrários de  $\mathfrak{I}$  e  $\mathbf{P}$ , as condições necessárias e suficientes para esta exigência são

$$\mathbf{Z}(\mathfrak{I}) = 0 \quad \text{e} \quad \mathbf{y}(\mathfrak{I}) \geq 0. \quad (16)$$

As equações  $\mathbf{Z}(\mathfrak{I}) = 0$  são frequentemente chamadas equações de Liu (LIU, 1972), enquanto que  $\mathbf{y}(\mathfrak{I}) \geq 0$  é denominada desigualdade de entropia residual. Para o piche mesofásico e seus microdomínios foram deduzidas as seguintes equações de Liu,

$$\begin{aligned} \widehat{H}_n = 0, \quad \widehat{H}_N = 0, \quad \widehat{H}_\theta = 0, \quad \widehat{H}_D = 0, \quad \widehat{H}_{\nabla\theta} = 0, \\ \widehat{H}_\rho - \Lambda^\rho = 0, \quad -\rho\Lambda^v = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

onde o operador  $\widehat{H}$  é definido como

$$\widehat{H}_{\mathfrak{X}} = \frac{\partial \gamma}{\partial \mathfrak{X}} - \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial \mathfrak{X}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathfrak{X}}. \quad (18)$$

Além disso, as condições para o fluxo de entropia são:

$$(\widehat{L}_\rho)_{sim} = 0, \quad (\widehat{L}_N)_{sim} = 0, \quad (\widehat{L}_D)_{sim} = 0, \quad (\widehat{L}_{\nabla\theta})_{sim} = 0, \quad (19)$$

onde o operador  $\widehat{L}_{sim}$  é definido da seguinte maneira

$$\widehat{L}_{\mathfrak{X}} = \frac{\partial \boldsymbol{\mathfrak{C}}}{\partial \mathfrak{X}} - \Lambda^v \cdot \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathfrak{X}} + \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \mathfrak{X}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathfrak{X}}. \quad (20)$$

O símbolo  $(\boldsymbol{\mathfrak{C}})_{sim}$  indica a parte simétrica do segundo gradiente em  $\mathbf{P}$ . Note que a equação (16) é linear em  $dv/dt$ , logo  $\Lambda^v = 0$ , ou em outras palavras, a equação de momento linear não modifica a análise da desigualdade de entropia. Por fim, depois de todas essas análises empregadas, obteve-se a desigualdade de entropia residual  $\boldsymbol{y}(\mathfrak{X}) \geq 0$ ,

$$\widehat{L}_\theta \cdot \nabla\theta - \rho\Lambda^\rho \mathbf{1} \cdot \mathbf{D} - \Lambda^n \cdot \mathbf{g} + \Lambda^\varepsilon (\boldsymbol{\Theta} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{N} \cdot \mathbf{g}) + \Lambda^\varepsilon \text{tr}[\mathbf{T} \cdot \mathbf{D}] \geq 0, \quad (21)$$

onde o termo  $(\boldsymbol{\Theta} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{N} \cdot \mathbf{g})$  é identificado como um campo molecular intrínseco gerado pela mudança de orientação dos microdomínios ao longo de um fluxo.

### 3.3 Potencial termodinâmico dos microdomínios

Por meio das equações de Liu foi possível deduzir as seguintes relações termodinâmicas para o piche mesofásico:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta},$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho} \Lambda^\rho + \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \Lambda^\varepsilon \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} - \frac{p}{\rho^2} \right), \quad p = -\frac{\Lambda^\rho}{\Lambda^\varepsilon} \rho,$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mathbf{N}} = \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{N}} + \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial \mathbf{N}} = \Lambda^\varepsilon \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{N}} - \boldsymbol{\mathcal{L}} \right), \quad \boldsymbol{\mathcal{L}} = -\frac{\Lambda^n}{\Lambda^\varepsilon},$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \mathbf{n}} = \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{n}} + \Lambda^n \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial \mathbf{n}} = \Lambda^\varepsilon \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{n}} - \boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}} \right), \quad (22)$$

onde  $p = -\rho \Lambda^\rho / \Lambda^\varepsilon$  é identificado como a pressão hidrostática e  $\boldsymbol{\mathcal{L}}$  é um vetor que descreve o potencial de alteração do diretor devido à sua velocidade de alteração  $\boldsymbol{\omega}$ . O tensor de segunda ordem  $\boldsymbol{\mathcal{W}}$  é uma tensão resultante, gerada de  $\boldsymbol{\omega}$ . Assim, partindo das equações (22) pode-se obter o diferencial total da entropia

$$d\gamma = \frac{1}{\theta} \left[ d\varepsilon + p d\left(\frac{1}{\rho}\right) - \boldsymbol{\mathcal{L}} \cdot d\mathbf{N} - (\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}}) d\mathbf{n} \right]. \quad (23)$$

Esta equação é similar à relação de Gibbs empregada na termodinâmica tradicional, a qual conecta o diferencial total da entropia com a temperatura absoluta  $\theta$ . As equações (22) podem ser também reescritas em termos de uma energia livre de Helmholtz generalizada  $\mathcal{A}(\rho, \theta, \mathbf{n}, \mathbf{N})$ .

$$\mathcal{A} = \varepsilon - \theta \gamma + \boldsymbol{\mathcal{L}} \cdot \mathbf{N} - (\boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}}) \cdot \mathbf{n}, \quad (24)$$

logo,

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \rho} = \frac{p}{\rho^2}, \quad \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \theta} = -\gamma, \quad \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mathbf{n}} = \boldsymbol{\mathcal{W}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}}, \quad \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mathbf{N}} = \boldsymbol{\mathcal{L}}. \quad (25)$$

Quando o sistema não apresenta mudança de orientação, a equação (24) coincide com a relação de Helmholtz da termostática clássica. No entanto, a equação obtida neste estudo é mais geral porque se mantém para qualquer ponto do corpo material, bem como a mesma pode ser empregada em condições de equilíbrio e não-equilíbrio, tanto para sistemas simples como complexos.

### 3.4 Fluxo de entropia dos microdomínios

A avaliação do fluxo de entropia para os microdomínios é a parte mais desafiadora do procedimento de avaliação com multiplicadores de Lagrange. Entretanto, podemos simplificar esse procedimento, definindo um fluxo extra de entropia  $\boldsymbol{\varphi}$ ,

$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\mathfrak{E}} + \Lambda^n \cdot \boldsymbol{\Theta} - \Lambda^\varepsilon \boldsymbol{\phi}. \quad (26)$$

Sendo assim, as condições de fluxo (19) tornam-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \rho} &= \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \rho} \boldsymbol{\mathcal{L}}, & \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \mathbf{n}} &= \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \mathbf{n}} \boldsymbol{\mathcal{L}}, & \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial N} &= \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial N} \boldsymbol{\mathcal{L}}, \\ \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \mathbf{D}} &= \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \mathbf{D}} \boldsymbol{\mathcal{L}}, & \text{sim} \left( \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \nabla \theta} \right) &= \text{sim} \left( \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \nabla \theta} \boldsymbol{\mathcal{L}} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

Como o tensor tensão do diretor  $\boldsymbol{\Theta}$  deve apresentar a mesma dependência de  $\Lambda^n$ , obtêm-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \rho} &= 0, & \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \mathbf{D}} &= 0, & \text{sim} \left( \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \nabla \theta} \right) &= 0, & \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial N} &= 0 \\ \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial \mathbf{n}} &= \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \boldsymbol{\Theta}}{\partial \mathbf{n}} \boldsymbol{\mathcal{L}}. \end{aligned} \quad (28)$$

Note que em (28), considera-se que  $\boldsymbol{\varphi}$  depende apenas de  $\mathbf{n}$ , pois todas as outras derivadas de  $\boldsymbol{\varphi}$  em relação às demais variáveis são nulas. Considerando que  $\boldsymbol{\varphi}$  seja uma função vetorial isotrópica de seus argumentos, então a partir do teorema de representação de funções isotrópicas transversais conclui-se que  $\boldsymbol{\varphi}=0$ . Portanto, usando (22) e (26), o fluxo de entropia dos microdomínios  $\boldsymbol{\mathfrak{E}}$  pode ser definido por

$$\boldsymbol{\mathfrak{E}} = \Lambda^\varepsilon \boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}} + \Lambda^\varepsilon \boldsymbol{\phi} = \frac{(\boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}} + \boldsymbol{\phi})}{\theta}. \quad (29)$$

Como uma consequência dessa definição, o fluxo total de entropia dos microdomínios é dado por duas contribuições. A primeira é idêntica à contribuição clássica, onde o fluxo de entropia é definido como a razão do fluxo de calor sobre a temperatura,  $\boldsymbol{\phi}/\theta$ . Por outro lado, a segunda contribuição é definida em termos do tensor tensão do diretor  $\boldsymbol{\Theta}$  e de um potencial de orientação  $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ , ambos dependentes da velocidade de alteração da orientação dos microdomínios  $\boldsymbol{\omega} = d\mathbf{n}/dt$ . Basicamente, essa contribuição para entropia advém de um fluxo rotacional de orientação dos microdomínios. O tensor tensão do diretor  $\boldsymbol{\Theta}$  representa a força necessária para alterar a orientação dos microdomínios, enquanto que o vetor  $\boldsymbol{\mathcal{L}}$  representa a tendência de haver, ou não, uma mudança na orientação dos microdomínios. É importante ressaltar que, quando o piche forma uma fibra de carbono sólida, a tendência de alteração da orientação dos microdomínios é nula ( $\boldsymbol{\mathcal{L}}=0$ ), logo o termo  $\boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}} = 0$ . Isso significa que o fluxo de entropia dos microdomínios na fibra sólida, quando não há tendência de

variação da orientação, pode ser definido pela razão  $\phi/\theta$  da termodinâmica clássica.

### 3.5 Condições de equilíbrio termodinâmico para o piche mesofásico

O estado de equilíbrio termodinâmico em um ponto  $(x, t)$  é definido como o estado termodinâmico no qual a produção de entropia residual apresenta um valor mínimo, expressamente zero, ou seja, no equilíbrio termodinâmico não há mais produção de entropia (REIS; FLORINDO; BASSI, 2015). Matematicamente, a condição de equilíbrio termodinâmico é expressa como

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{T}}\right)_{eq} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial \mathfrak{T} \partial \mathfrak{T}}\right)_{eq} = 0, \quad (30)$$

onde  $\mathfrak{E} : \mathfrak{T}_{eq} \rightarrow \mathcal{O} | \mathfrak{T}_{eq} \in \{\nabla\theta, \mathbf{D}, \mathbf{N}, \mathbf{J}\}$ . Realizando, a primeira derivada de (21) em relação ao conjunto variáveis  $\mathfrak{T}_{eq}$ , obtém-se

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \nabla\theta}\right)_{eq} = \frac{(\boldsymbol{\Theta} \cdot \boldsymbol{\mathcal{L}} + \phi)}{\theta} = 0. \quad (31)$$

Como sempre observa-se  $\theta > 0$ , afirmamos então que no estado de equilíbrio termodinâmico do piche mesofásico não há fluxo de calor e nem de orientação dos microdomínios. A derivada de (21), com respeito a  $\mathbf{N}$  e  $\mathbf{J}$ , indica que

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{N}}\right)_{eq} = \mathbf{g} = 0, \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{J}}\right)_{eq} = \boldsymbol{\Theta} = 0. \quad (32)$$

Note que este resultado implica diretamente que  $\boldsymbol{\Theta} = 0$  em (32), mas  $\boldsymbol{\mathcal{L}}$  pode não ser necessariamente nulo no equilíbrio, embora ele seja identificado como potencial de mudança de orientação. Por fim, temos que a primeira derivada de (21), com respeito a  $\mathbf{D}$ , produz

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \mathbf{D}}\right)_{eq} = \mathbf{T} + p\mathbf{1} = 0, \quad \text{ou} \quad \mathbf{T} = -p\mathbf{1}. \quad (33)$$

Aqui o tensor tensão  $\mathbf{T}$  no equilíbrio termodinâmico é dado pela pressão hidrostática  $p$  multiplicada pelo tensor unitário  $\mathbf{1}$ . Para o piche mesofásico sofrendo processos fora do equilíbrio termodinâmico, o tensor  $\mathbf{T}$  pode ser definido pela soma de três contribuições

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_d + \mathbf{T}_f, \quad (34)$$



onde  $T_e = p\mathbf{1}$  é a contribuição elástica para o tensor que já foi definida para o equilíbrio (21),  $T_d$  a tensão viscosa dissipativa e  $T_f$  a contribuição da densidade de energia elástica. Nesse trabalho não investigamos cada contribuição para o tensor tensão, apenas a sua definição no equilíbrio termodinâmico.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste texto, um modelo termodinâmico mesoscópico é proposto para descrever o comportamento de microdomínios que formam o piche mesofásico. O comportamento dinâmico e mecânico dos microdomínios foi determinado com base nas restrições impostas pelas equações de balanço e pelo princípio de entropia de Müller. Por meio dessa análise foi possível investigar como a orientação dos microdomínios influencia as propriedades termodinâmicas do piche mesofásico. O modelo proposto também pode ser usado para descrever o processo de formação de fibras de carbono a partir do piche mesofásico, pelo menos durante a etapa de fiação por fusão. Embora o presente trabalho seja promissor, ele ainda precisa ser expandido e melhorado para descrever e estimar as propriedades mecânicas e elétricas das fibras de carbono.

#### REFERÊNCIAS

- Blenk, S. et al. Statistical foundation of macroscopic balances for liquid crystals in alignment tensor formulation. **Physica A**: Elsevier, v.174, n.1, p.119-138, 1991.
- BOURRAT, X. et al. Structure of mesophase pitch fibers. **Journal of Applied Polymer Science**: Wiley Periodicals Inc, v. 28, n. 3, p. 435-446, 1990.
- CATO, D.; EDIE, D. Flow behavior of mesophase pitch, **Carbon**: Elsevier, v. 41, n. 7, p. 1411-1417, 2003.
- CHAND, S. Review carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science**: Springer Nature, Berlin, v. 35, n. 6, p.1303-1313, 2000.
- EDIE, D.; DUNHAM, M. Melt spinning pitch-based carbon fibers. **Carbon**: Elsevier, v.27, n.5, p. 647-655, 1989.
- FLORINDO, C. C. F.; PAPENFUSS, C.; BASSI, A. B. M. S. Mesoscopic continuum thermodynamics for mixtures of particles with orientation. **Journal of Mathematical Chemistry**: Springer Nature, Berlin, v.55, n.10, p. 1985-2003, Nov. 2017.
- GOODHEW, P. et al. A review of the fabrication and properties of carbon fibres. **Materials Science and Engineering**: Elsevier, v. 17, n. 1, p. 3-30, 1975.
- HAMADA, T. et al. Preferred orientation of pitch precursor fibers. **Journal of Materials Research**: Cambridge University Press, v.5, n.6, p. 1271-1280, jun. 1990.
- HUANG, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers, **Materials**: MDPI AG, v. 2, n. 4, p. 2369-2403, 2009.
- LIU, I-S. Method of lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle. **Archive for Rational Mechanics and Analysis**: Springer Nature, v. 46, n. 2, p.131-148, 1972.

MÜLLER, I. **Thermodynamics**. Boston: Pitman Publishing, 1985. 521 p.

REIS, M. C.; FLORINDO, C. F. F.; BASSI, A. B. M. S. Entropy and its mathematical properties: consequences for thermodynamics. **ChemTexts**: Springer Nature, Berlin, v.1, n.1, p. 1-9, fev. 2015.

TRUESDELL, C. **Rational Thermodynamics**. New York: Springer-Verlag, 1984. 578 p.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**Henrique Ajuz Holzmann:** Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Alumina-zircônia 154, 156

Aptasensor 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 87, 88, 91, 92, 93

Área específica 108, 115, 116, 117, 142, 143

### B

Biogás 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35

Biomateriais 74, 75, 209

### C

CdTe/CdSe 161, 162, 163, 164, 165, 168, 169, 170

Compósito 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21

Conversão 108, 110, 112, 115, 116, 118

### E

Eletrofiação 73, 74, 75, 77, 79, 80, 81, 83, 119, 122, 123, 124, 125, 126, 131

Eletroquímica 52, 53, 55, 57, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 87, 88, 89, 91, 92, 189

Engenharia tecidual 74

Espaçamento de fibra 1

### F

Fase Anatase 133, 135, 136, 140, 141, 142, 143

Fator de Qualidade 146, 147, 151, 152

Fibra de Juta 10, 12, 22

Fibra de vidro 10, 12, 13, 20, 21

Fibras de carbono 36, 37, 38, 40, 49

Fibras de sisal 1, 2, 3, 7, 14

Fibras naturais 1, 2, 10, 11, 12, 13, 21

Filtro 23, 28, 33, 97

Fosfato metálico 133

Fotocatálise 133, 134, 135, 142, 144

### G

Gelatina 108, 110, 111

Genossensores 64, 65, 66

### H

H<sub>2</sub>S 23, 24, 25, 28, 29, 32, 33, 34

Híbrido 10, 13, 21

## I

Indutores Internos 146, 151

## L

Laminados 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21

LaNiO<sub>3</sub> 119, 120, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 131

## M

Meniscos 73, 74, 75, 80, 81, 83

Microdomínios 36, 38, 40, 44, 45, 46, 47, 48, 49

## N

Nanocompósito 96, 99, 101, 104, 105

Nanocristais 162

Nanopartículas de Ouro 63, 66, 68

Nanotubo de carbono 51, 87

Neuroesquistossomose 63, 64, 65, 70, 71, 72

Núcleo/casca 162

## O

Ocratoxina A 51, 52, 87, 88

Óxido de zinco 51, 52, 54, 87, 89, 90, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 106, 205, 206

## P

Pechini 23, 24, 27, 34, 108, 109, 110, 111, 118

Perovskita 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 120

Piche mesofásico 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 49

Poli(ácido láctico) 96, 97

Propriedades mecânicas 1, 2, 5, 10, 12, 13, 21, 36, 37, 38, 49, 75, 83, 97, 98, 104, 106, 154, 155, 156, 158, 159, 209

## R

Rádio Frequência 146, 147

## S

Síntese coloidal 162

Sol-Gel 122, 132, 133, 134, 136, 144

## T

Teoria mesoscópica do contínuo 36, 39

## U

Umidade 12, 14, 23, 24, 25, 27, 28, 31, 32, 33, 52, 77, 97, 123, 137, 230, 239, 240, 241

