

Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2

Alexandre Igor Azevedo Pereira
(Organizador)

Alexandre Igor Azevedo Pereira
(Organizador)

**Estudos Interdisciplinares: Ciências
Exatas e da Terra e Engenharias
2**

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Executiva: Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Geraldo Alves
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores

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

Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof^a Dr^a Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof^a Dr^a Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof.^a Dr.^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
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. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
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. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof.ª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof.ª Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof.ª Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
E82	Estudos interdisciplinares: ciências exatas e da terra e engenharias 2 [recurso eletrônico] / Organizador Alexandre Igor Azevedo Pereira. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. – (Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias; v. 2) Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-587-7 DOI 10.22533/at.ed.877190309 1. Ciências exatas e da terra. 2. Engenharia. I. Pereira, Alexandre Igor Azevedo. II. Série. CDD 507
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra “*Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2*” aborda um considerável acervo técnico-científico de publicação da Atena Editora. Este primeiro volume, apresenta 21 capítulos dedicados às Ciências Exatas. De leitura compreensível, com resultados relevantes envolvendo aplicações teóricas, práticas e atualizadas nas áreas de Matemática, Química e Física, a presente obra configura-se como um conglomerado de estudos que utilizam (não apenas) o raciocínio lógico, cálculos, modelagem e teste de hipóteses fortemente atrelados à área de Ciências Exatas; mas uma proposta contextual mais ampla através da resolução e direcionamento de inovação para manipulação de problemas atuais.

O reconhecimento das Ciências Exatas como de grande utilidade e importância para a humanidade reside no fato dos avanços e inovações tecnológicas terem sido apresentadas desde muito tempo e em escala de descobertas bastante amplas, como no caso da eletricidade, computadores e smartphones, por exemplo; a até as temáticas abordadas na presente obra, sob caráter contemporâneo, como simulação computacional, modelagem, ensino de matemática, biocombustíveis, vulcanização, manipulação de resíduos industriais, ensaios eletroquímicos, química da nutrição, nanofibras, componentes poliméricos, fibras vegetais e suas propriedades mecânicas, educação de jovens e adultos, manipulação química de etanol de segunda geração, empregabilidade de novos componentes químicos sob contextos multidisciplinares e etc.

No meio profissional, os cursos ligados às Ciências Exatas ilustram um futuro promissor no mercado de trabalho devido ao seu amplo espectro funcional. Por isso, desperta o interesse de jovens estudantes, técnicos, profissionais e na sociedade como um todo, pois o ritmo de desenvolvimento atual observado em escala global gera uma robusta, consolidada e pungente demanda por mão-de-obra qualificada na área. Não obstante, as Ciências Exatas estão ganhando cada vez mais projeção, através da sua própria reinvenção frente às suas intrínsecas evoluções e mudanças de paradigmas impulsionadas pelo cenário tecnológico e econômico. Para acompanhar esse ritmo, a humanidade precisa de recursos humanos atentos e que acompanhem esse ritmo através da incorporação imediata de conhecimento com qualidade.

Esperamos que o presente e-book, de publicação da Atena Editora, possa representar como legado, em seu primeiro volume da obra “*Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2*”, a oferta de conhecimento para capacitação de mão-de-obra através da aquisição de conhecimentos técnico-científicos de vanguarda praticados por diversas instituições em âmbito nacional; instigando professores, pesquisadores, estudantes, profissionais (envolvidos direta e indiretamente) com as Ciências Exatas e a sociedade (como um todo) frente a construção de pontes de conhecimento de caráter lógico, aplicado e com potencial de transpor o limiar fronteiro do conhecimento, o que - inclusive - sempre caracterizou

as Ciências Exatas ao longo dos tempos.

Alexandre Igor de Azevedo Pereira

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ONDULAÇÃO GEOIDAL NA MEDIÇÃO DE PONTOS SOBRE A SUPERFÍCIE FÍSICA	
Plinio Temba Júlia Couto Nogueira Vitoria Ellen da Silva Oliveira Marcelo Antonio Nero Marcos Antonio Timbó Elmiro Sandra Cristina Deodoro Daniel Henrique Carneiro Salim	
DOI 10.22533/at.ed.8771903091	
CAPÍTULO 2	14
INTERVENÇÃO DIDÁTICA NAS AULAS DE FÍSICA: EXPERIMENTO SOBRE ESPELHOS PLANOS E ÓPTICA GEOMÉTRICA	
Adriane Beatriz Liscano Janisch Karin Ritter Jelinek Alana Amaral Rotter	
DOI 10.22533/at.ed.8771903092	
CAPÍTULO 3	19
A UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE STELLARIUM COMO RECURSO DIDÁTICO PARA O ENSINO DE ECLIPSES E ESTAÇÕES DO ANO NO ENSINO MÉDIO	
Arilson Paganotti Marcos Rincon Voelzke Graciene Carvalho Vieira	
DOI 10.22533/at.ed.8771903093	
CAPÍTULO 4	29
AS NOÇÕES BÁSICAS DE GEOMETRIA ESPACIAL X ORIGAMIS MODULARES VISTOS SOBRE O CONTEXTO DA SALA DE AULA DE TEMPO INTEGRAL	
José Erildo Lopes Júnior	
DOI 10.22533/at.ed.8771903094	
CAPÍTULO 5	41
O ENSINO DE MATEMÁTICA NA EJA: A FORMAÇÃO DE PROFESSORES E AS PRÁTICAS	
Janaina da Conceição Martins Silva Cibele Paula Silva Marta Aparecida Quintiliano Rabelo Vânia Lúcia Rodrigues	
DOI 10.22533/at.ed.8771903095	
CAPÍTULO 6	51
PROPORÇÕES ENTRE PRODUTOS EXPONENCIAIS	
Guilherme Cavichiolo Moreira Barbosa	
DOI 10.22533/at.ed.8771903096	

CAPÍTULO 7 63

ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE DISSIPADORES DE CALOR PARA FONTES LED RGB POR MEIO DE MODELAGEM E SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Thiago Lopes Quevedo
Filipe Melo Aguiar

DOI 10.22533/at.ed.8771903097

CAPÍTULO 8 76

CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS HIDROTALCITAS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO MODIFICADAS COM FERRO (III) E CRÔMIO (III) SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO POR HIDRÓXIDOS

Graciele Vieira Barbosa
Cintia Hisano
Rafael Aparecido Ciola Amoresi
Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Jusinei Meireles Stropa
Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Alberto Adriano Cavalheiro

DOI 10.22533/at.ed.8771903098

CAPÍTULO 9 88

CATALISADORES DE ARGILA BENTONÍTICA NA35 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alan Gabriel Adamczewski
Edson Cezar Grzebielucka
Eder Carlos Ferreira de Souza
Maria Elena Payret Arrúa
André Vitor Chaves de Andrade
Sandra Regina Masetto Antunes

DOI 10.22533/at.ed.8771903099

CAPÍTULO 10 101

EMBALAGENS: UM ESTUDO DE CASO DA SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE SABONETES

Caroline de Souza Rodrigues
Carolina Laguna Pimenta
Laís Cabrerizo Vargas de Almeida
Marcos Vinícius Pereira da Costa
Sara Rudek
Raquel Teixeira Campos

DOI 10.22533/at.ed.87719030910

CAPÍTULO 11 108

ESTUDOS DOS PROCESSOS CORROSIVOS DO ALUMÍNIO AA 3003 EM MEIO DE ETANOL E GASOLINA

Mayara Soares
Carine Vieira
Cynthia Beatriz Fürstenberger
Danielle Borges
Danielle Cristina Silva Olizeski
Felipe Staciaki da Luz
Everson do Prado Banczek

DOI 10.22533/at.ed.87719030911

CAPÍTULO 12 120

EXTRAÇÃO, ANÁLISE E ESTUDO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE OBTENÇÃO DE ERGOSTEROL EM RESÍDUOS DE *Ganoderma lucidum* (FR.) KRAST (GANODERMATACEAE)

Bianca de Araujo Ribeiro Rodrigues
Marcelo Telascrêa
Raquel Teixeira Campos
Oswaldo Luiz Gonçalves da Cunha
Márcia Ortiz Mayo Marques

DOI 10.22533/at.ed.87719030912

CAPÍTULO 13 132

FABRICAÇÃO DE SENSOR DE GÁS AMÔNIA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES ISOLANTES

Deuber Lincon da Silva Agostini
André Antunes da Silva
Bruno Henrique de Santana Gois
Jessyka Carolina Bittencourt
Clarissa de Almeida Olivati
Pedro Leonardo Silva
Vagner dos Santos
Wilson Silva Nascimento

DOI 10.22533/at.ed.87719030913

CAPÍTULO 14 142

INVESTIGAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO ESTABILIZADO COM ZIRCÔNIO E SILÍCIO COMO MATRIZ PARA NOVOS DOPANTES

Natali Amarante da Cruz
Rafael Aparecido Ciola Amoresi
Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Silvanice Aparecida Lopes dos Santos
Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Alberto Adriano Cavalheiro

DOI 10.22533/at.ed.87719030914

CAPÍTULO 15 154

MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER E FIBRA DE CAPIM CAPETA: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Douglas Santos Silva
Igor dos Santos Gomes
Edil Silva de Vilhena
Edielson Silva de Vilhena
Rodrigo da Silva Magalhães Dias
Maurício Maia Ribeiro
Roberto Tetsuo Fujiyama

DOI 10.22533/at.ed.87719030915

CAPÍTULO 16 167

MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NO MONITORAMENTO DE REAÇÕES EM TEMPO-REAL

Cesar Augusto Tischer
Gina Alejandra Gil Giraldo

DOI 10.22533/at.ed.87719030916

CAPÍTULO 17 180

PRODUÇÃO DE ETANOL ATRAVÉS DE UMA PLANTA INTEGRADA DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

Rafael Rodrigues Gomes
Diego Martinez Prata
Lizandro de Sousa Santos

DOI 10.22533/at.ed.87719030917

CAPÍTULO 18 193

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE BLENDAS DE POLI(CAPROLACTONA) E ACETATO DE CELULOSE CONTENDO ÁCIDO ASCÓRBICO

Sthefany Ananda Bruna Almeida Mendes
Maria Oneide Silva de Moraes
Tainah Vasconcelos Pessoa
Taisa Lorene Sampaio Farias
Catarina Barbosa Levy
Ivanei Ferreira Pinheiro
Walter Ricardo Brito
João de Deus Pereira de Moraes Segundo

DOI 10.22533/at.ed.87719030918

CAPÍTULO 19 202

SÍNTESE DA ESTRUTURA PEROVSKITA DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE EM BAIXA TEMPERATURA PELO MÉTODO SOL-GEL

Eliane Kujat Fischer
Vinícius Moreira Alves
Rafael Aparecido Ciola Amoresi
Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Graciele Vieira Barbosa
Cintia Hisano
Silvanice Lopes dos Santos
Lincoln Carlos Silva de Oliveira
Alberto Adriano Cavalheiro

DOI 10.22533/at.ed.87719030919

CAPÍTULO 20 214

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS FOSFATADAS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO POR COPRECIPITAÇÃO

Alberto Adriano Cavalheiro
Sabrina Vitor Gonçalves
Creuza Kimito Caceres Kawahara
Rafael Aparecido Ciola Amoresi
Graciele Vieira Barbosa

DOI 10.22533/at.ed.87719030920

CAPÍTULO 21 225

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITOS MECÂNICOS DO TRATAMENTO ALCALINO

Fábio Friol Guedes de Paiva

Vitor Peixoto Klienchen de Maria
Giovani Barrera Torres
Guilherme Dognani
Renivaldo José dos Santos
Flávio Camargo Cabrera
Aldo Eloizo Job

DOI 10.22533/at.ed.87719030921

SOBRE O ORGANIZADOR.....	235
ÍNDICE REMISSIVO	236

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ONDULAÇÃO GEOIDAL NA MEDIÇÃO DE PONTOS SOBRE A SUPERFÍCIE FÍSICA

Plinio Temba

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Júlia Couto Nogueira

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Vitoria Ellen da Silva Oliveira

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Marcelo Antonio Nero

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Marcos Antonio Timbó Elmiro

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Sandra Cristina Deodoro

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

Daniel Henrique Carneiro Salim

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Cartografia
Belo Horizonte –MG

ondulação geoidal na estimativa do Modelo Digital de Terreno (MDT) de uma localidade não é uma prerrogativa apenas na determinação de coordenadas obtidas com o receptor GNSS, mas também de outras tecnologias dentre as quais as medições com o sensor laser aeronavegado. São descritos o conceito do perfilamento laser bem como as limitações e vantagens do uso do sensor laser scanner aerotransportado nas atividades de mapeamento. A pesquisa reúne a coleta de medições sobre a superfície física. Com o receptor GNSS e com o nível topográfico foi determinada a dimensão da ondulação na área de estudo. Compara, ainda, com pontos subtraídos do MDT gerado pelo perfilamento e os valores atribuídos pelo modelo de superfície, MAPGEO, de igual caráter desenvolvido por profissionais do IBGE.

PALAVRAS-CHAVE: Perfilamento laser, ondulação geoidal, MDT.

STUDY OF THE INFLUENCE OF GEOID UNDULATION IN THE MEASUREMENT OF POINTS ON THE PHYSICAL SURFACE

ABSTRACT: The concern with the influence of the geoid undulation in the estimation of the Digital Terrain Model (DTM) of a locality is not a prerogative only in the determination of coordinates have obtained with the GNSS receiver, but also of other technologies among which the measurements with the airborne laser

RESUMO: A preocupação com a influência da

sensor. The laser profiling concept is described as well as the limitations and advantages of the use of the airborne laser scanner in the mapping activities. The research gathers the collection of measurements on the physical surface. The size of the undulation in the study area was determined with the GNSS receiver and the topographic level. It also compares with points subtracted from the DTM was generated by the profiling and the values assigned by the surface model, MAPGEO, of the same characteristic developed by IBGE professionals.

KEYWORDS: laser Profiling, geoid undulation, DTM.

1 | INTRODUÇÃO

Os mecanismos de determinação da altitude ortométrica foram impactados com a popularização dos receptores de satélites. Nos tempos longínquos o Sputnik 1, Transit, seguido do GPS e atualmente o GNSS servem para abreviar tarefas de difícil logística para definir o atributo espacial em qualquer localidade do planeta que possa sintonizar os sinais de rádio produzidos pela constelação artificial de satélites. A modelagem da superfície de caráter vertical que identifica as altitudes geométricas são determinadas na medida em que são adensados e distribuídos uniformemente pontos sobre uma determinada área. Por outro lado, embora necessário, não é suficiente para atender às determinações de distâncias verticais ao geóide, identificado como superfície parâmetro para determinação das altitudes reconhecidas em toda publicação de material de cartografia no território nacional. A altitude geométrica, segundo Arana (2005), possui apenas o cunho matemático, e as utilizadas em obras de engenharia (mapeamento, distribuição de água, saneamento básico, irrigação, planejamento urbano etc) são as altitudes ortométricas, as quais possuem um significado físico.

A Tecnologia Laser Scanner Aerotransportado (ALS, sigla em inglês para *airborne laser scanner*) em pouco mais de uma década revolucionou o entendimento, até então, de técnicas apuradas e tradicionalmente praticadas para o levantamento da superfície física. A atividade principal trata da coleta de dados de elevação e o consequente processo de geração do Modelo Digital de Terreno (MDT). A altitude ortométrica, ou simplesmente a altitude de um lugar, é a distância ao longo da linha vertical entre um ponto na superfície física e o Geóide (Datum vertical, materialização da superfície equipotencial particular do campo da gravidade que corresponde ao nível médio do mar local em um determinado período de tempo). Por outro lado, a altitude geométrica da Terra é a distância ao longo da normal deste mesmo ponto ao elipsóide (superfície do modelo geométrico da Terra). A ondulação geoidal ou altura geoidal é o segmento da normal delimitado por sua interseção entre o geóide e o elipsóide.

A pesquisa propõe um método capaz de evidenciar a vulnerabilidade relativa à precisão altimétrica das medições decorrentes dos modelos matemáticos diversos que atendem à determinação da ondulação geoidal. Os modelos do geopotencial

tem a capacidade de representar, com fidelidade, os longos comprimentos de ondas do campo da gravidade terrestre. A determinação da ondulação do geóide a partir do rastreamento GNSS em pontos pertencentes à Rede Fundamental de Nivelamento do Brasil, possibilita calcular a “real” ondulação do geóide. A seguir, as características dos equipamentos adotados na pesquisa são apresentadas com detalhe. Com especial atenção ao ALS, sensor que gerou o MDT usado no trabalho, o receptor GNSS e o nível topográfico.

2 | LASER SCANNER AEROTRANSPORTADO (ALS)

A arquitetura do ALS depende do funcionamento de três importantes dispositivos. Um emissor/receptor do sinal luminoso, um receptor GNSS de dupla frequência e uma unidade de medição inercial (IMU).

Brandalize (2004) explica o funcionamento com a ilustração na Figura 01 a situação de medição com o ALS tomada de três alvos distintos. O pulso vermelho simboliza a trajetória do sinal emitido pelo sensor laser até o alvo. Após alcançar a superfície do alvo o sinal interage refletindo difusamente, uma fração do sinal emitido é refletido, representado pelo sinal azul.

A situação 1, o pulso do ALS bate primeiro na copa da árvore e causa três ecos (retorno do sinal) do pulso. Em seguida, uma parcela do pulso alcança a superfície física e gera o retorno do último eco. Na situação 2, o feixe de laser é refletido de uma superfície com relevo ligeiramente ondulado. Na situação 3, o pulso é simplesmente refletido de uma superfície plana normal ao ângulo de incidência do feixe, o eco resultante do pulso tem a forma idêntica ao pulso emitido.

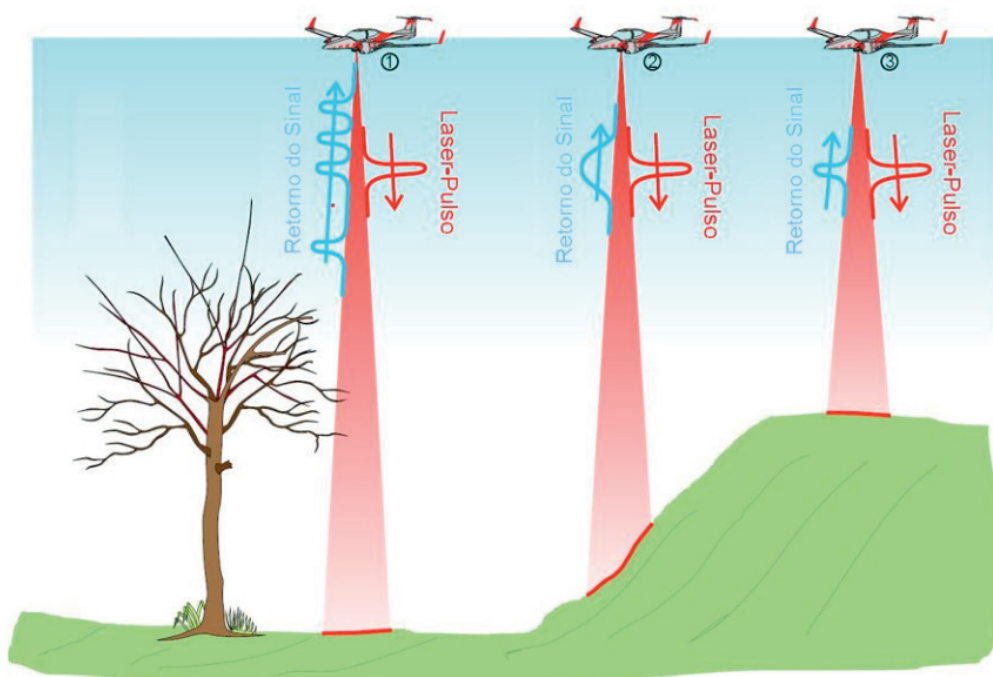


Fig.01 – Retorno do sinal

Fonte: Adaptado de Laser Measurement Systems (2004)

Em síntese, o perfilamento laser é o processo de medição realizado com o sensor embarcado na aeronave. A trajetória do canhão responsável pelo direcionamento do laser sobre uma localidade faz o que Temba (2008) tratou por técnica de varredura óptica-mecânica com pulsos laser.

3 | GNSS - RASTREAMENTO DE SATÉLITES

As Redes RBMC/RIBAC (Rede Brasileira de Monitoramento Contínuo/Rede INCRA de Bases comunitárias) constituem a estrutura geodésica de referência mais precisa, integrada e abrangente do país. A RBMC, em particular, conta com 55 estações instaladas com receptores GNSS (***Global Navigation Satellite Systems***) que permitem facilidades operacionais e a disponibilização de serviços voltados para a realização de levantamentos em tempo real, com a técnica RTK (***Real Time Kinematic***) ou DGPS (***Differential GPS***). As técnicas de posicionamento RTK ou DGPS são baseadas no modo diferencial onde as correções dos sinais dos satélites GNSS por fase da portadora ou código, respectivamente, são transmitidas, em tempo real, da estação de referência sob a gestão do IBGE para outra estação a qual se deseja determinar as coordenadas, sustenta IBGE(2017), Costa et al.,(2008).

O posicionamento na órbita, velocidade de deslocamento e outras informações são transmitidas pela constelação de satélites artificiais aos receptores. As bases de referência do IBGE, por sua vez, ocupam localidades de coordenadas conhecidas e transmitem, usualmente por onda de rádio UHF, as correções necessárias de quem sintoniza a mesma constelação. Com o advento da internet e o funcionamento ***wireless*** pela telefonia celular, a transmissão das correções passaram a contar com um canal alternativo. O NTRIP (***Networked Transport of RTCM via internet Protocol***) é um protocolo HTTP desenvolvido com o propósito de ser a opção ao link exclusivo de onda de rádio pela conexão via Internet. Tal tecnologia é tratada com detalhe em Cintra et al. (2011), Guandalini (2012).

3.1 O Sistema Ntrip em Levantamentos RTK e DGPS

A operação usual denominada RTK prescinde de ao menos dois receptores GNSS com rádio link. Um deles é a base e ocupa uma localidade de coordenadas conhecidas, o outro (rover), ocupa uma localidade que se quer encontrar o atributo espacial. Desde que não haja interrupção do sinal de rádio, por obstrução causada por prédios, construções de um modo geral, mata etc, a base transmite em tempo real continuamente as coordenadas de correção ao rover. Uma das alternativas para contornar este problema é trocar o link de rádio pela comunicação via modem pelo sistema global de telefonia móvel (GSM, sigla do termo em inglês para ***Global System of Mobile***), mas fica atrelada a disponibilidade dos serviços de telefonia celular na área do levantamento.

O NTRIP, veja ilustração na Figura 02, é um protocolo para transferência de hipertexto (HTTP, sigla do termo em inglês para **Hypertext Transfer Protocol**) destinado a propagar correções diferenciais ou outros tipos de dados GNSS em fluxos contínuos através da Internet.

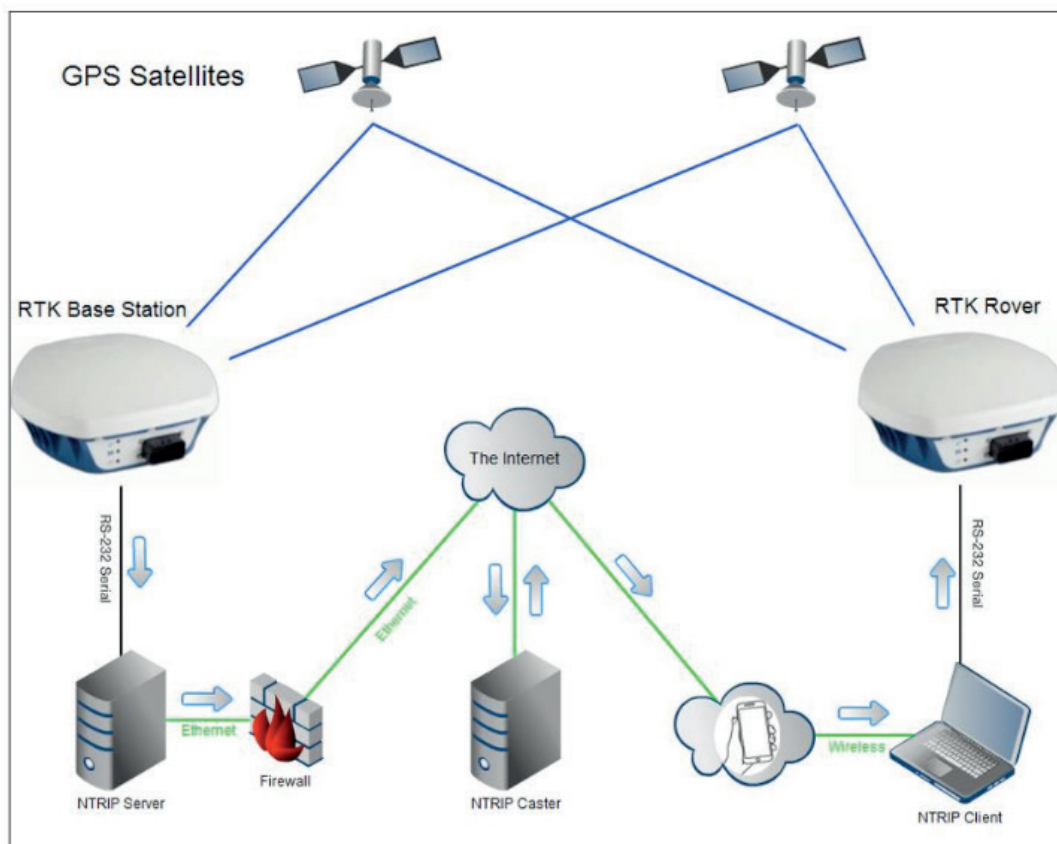


Fig.02 - NTRIP

Fonte: Adaptado de Lefebure(2018)

É composto por três aplicativos, COSTA et al (2008) e GUANDALINI (2012); NTRIP Server, NTRIP Caster e NTRIP Client.

3.2 Nivelamento Geométrico

É o método de nivelamento realizado com visadas horizontais com o uso dos seguintes instrumentos: níveis topográficos e miras verticais graduadas. Consiste na pontaria realizada pelo operador em uma localidade em que a cota ou altitude seja conhecida e, em seguida, a mesma objetiva seja direcionada para o local que se quer determinar a componente altimétrica.

4 | ONDULAÇÃO GEODAL

A altura geoidal ou ondulação geoidal é o termo atribuído ao afastamento entre o elipsóide de referência e o geóide, contado sobre a normal ao elipsóide que passa pelo ponto. Em função da rapidez e precisão na obtenção de coordenadas, a tecnologia

GNSS revolucionou as atividades que necessitam de posicionamento, veja Figura 03. A locação das coordenadas que sustentam a metodologia destinada ao ajustamento atribui ao geóide a referência para o vetor vertical - componente z das coordenadas. Porém, é uma medição que encontra restrição com o uso dos receptores GNSS. Genro (2006), Goldani (2006) e IBGE(2013) Alevizakou & Lambrou (2011), fizeram estudos voltados para modelar o comportamento da ondulação geoidal no Estado do Paraná e Lobianco (2005) realizou um modelo para o território brasileiro, o aplicativo está disponibilizado no portal do IBGE - o MAPGEO.

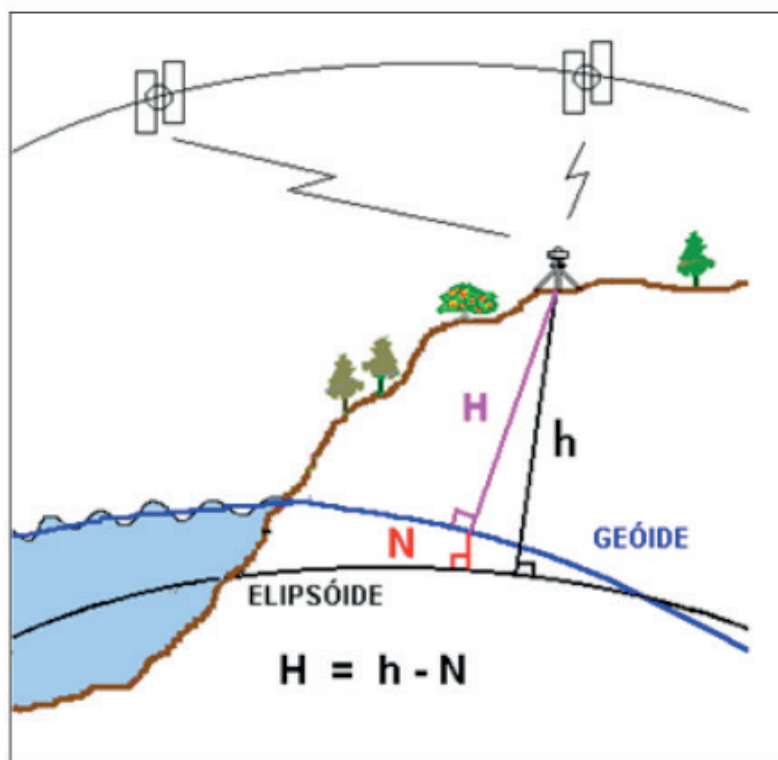


Fig. 03 – Ondulação geoidal
 Fonte: LOBIANCO (2004)

A precisão das altitudes ortométricas calculadas a partir da conjunção de modelos geoidais com medidas obtidas do rastreamento de satélites artificiais estará sempre em função não somente da precisão dos próprios modelos geoidais, como também da precisão das altitudes geométricas. A estimativa da altitude ortométrica é obtida pela expressão:

$$H_{ORT} = H_{GEOM} - N \quad 3.1$$

$$\delta_{Hort} = \sqrt{(\delta_{elip})^2 + (\delta_N)^2} \quad 3.2$$

onde:

H_{ORT} , H_{GEOM} altitudes ortométrica e geométrica, respectivamente

N ondulação geoidal

δ_{Hort} desvio-padrão da altitude ortométrica

δ_{elip} , δ_N desvio-padrão da altitude geométrica e desvio-padrão da ondulação geoidal

5 | MÉTODO

Carsalade e Morais (2017) descrevem que no fim da década de 1940, a então Universidade de Minas Gerais (UMG) era federalizada e incorporava ao seu patrimônio territorial a área de 334 hectares onde hoje está erguido o campus Pampulha, tornando-se a maior ocupante individual da região. O campus abriga uma das maiores áreas verdes de Belo Horizonte, a começar pelas palmeiras imperiais que traçam uma longa linha reta no canteiro central da avenida principal (Mendes Pimentel), que recentemente ganhou novo paisagismo. Nas laterais dessa via, paus-de-ferro moldam paralelamente as calçadas. No bosque da Reitoria, pontificam-se as árvores de chichá (ou arixixá), de raízes volumosas, que se destacam na superfície da terra – além dos angicos cangalha, talvez as espécies mais antigas plantadas no campus. A área de estudo devido a limitações de logística foi no próprio Campus da Universidade, Figura 04.

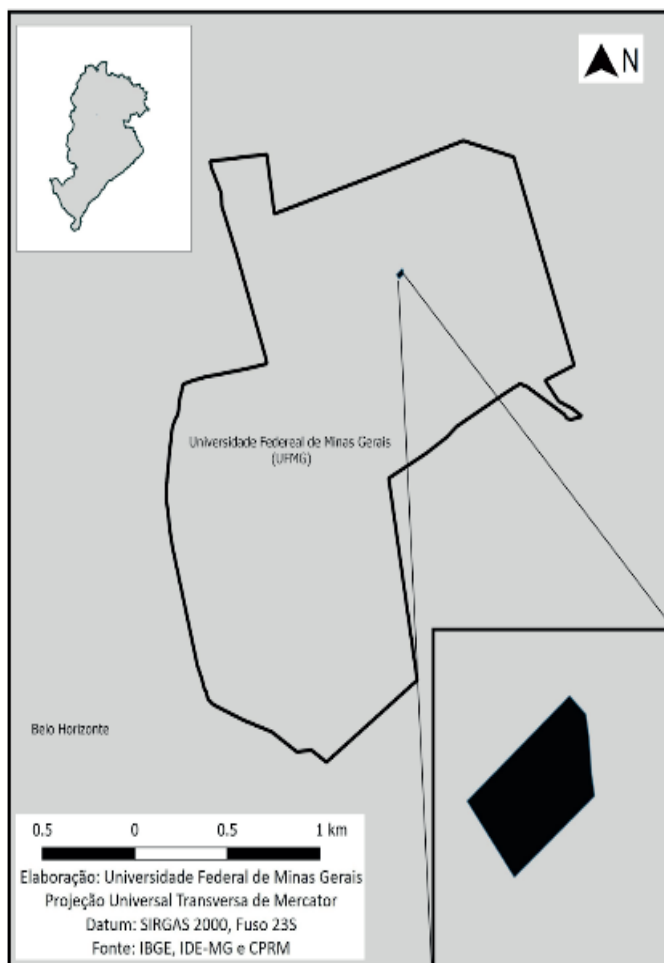


Fig.04 - Mapa de localização do Campus da UFMG

Nos arredores da Unidade de Ensino do Instituto de Geociências (IGC) um

polígono de aproximadamente 16,5 mil m² com superfície física de ondulação suave. O Quadro I descreve as características dos receptores e aplicativos usado na pesquisa.

Equipamentos	
Receptor GNSS CHC X91 Plus	Tempo de inicialização RTK: abaixo de 10 segundos Sinais rastreados: GPS: L1C/A, L1C, L2C, L2E, L5 GLONASS: L1C/A, L1P, L2C/A, L2P, L3; SBAS: WAAS, EGNOS, MSAS; Galileo: E1, E5A, E5B e BeiDou: B1, B2 Rádio interno de 1w Memória interna de 4GB Precisão horizontal 8mm + 1ppm e Precisão Vertical 15mm + 1ppm
Nível Óptico CST Berger	Precisão por KM duplo: 1.0 mm Aumento: 24 X Abertura de Objetiva: 40 mm Sensibilidade Nível Circular Compensador Automático Prova d'água
Motorola Moto G5 Plus	Display: 5.2" Sistema Operacional: Android 8.0 (Oreo) Câmera Primária: 12 MP Gravação de Vídeo: 2160p Resolução: 1080 x 1920px Capacidade: 32/64 GB, 2/4 GB RAM; 32 GB, 3 GB RAM
Aplicativos	
	Global Mapper v.11 Surfer v. trial QGIS v.Bonn Mapgeo v.2015 Carlson SurvCE

Quadro I – Equipamentos e aplicativos

O levantamento para evidenciar a ondulação geoidal inicia com a identificação e posterior posicionamento da mira graduada sobre a RN (referência de nível) defronte ao prédio do IGC, Figura 05. Optou-se pelo nivelamento geométrico por visadas iguais que permite reduzir erros de curvatura, refração e colimação que possam afetar as leituras sobre a régua. Método segundo qual, o distanciamento do nível topográfico às miras são próximos. As medições não superaram 50 m de extensão. Além disso, as pontarias dirigidas às miras contaram com o registro fotográfico de cada posição. De modo a submeter uma análise criteriosa, a *posteriori*, sobre as medidas coletadas. Eliminando desconfianças ou dúvidas sobre qualquer medição realizada.



Fig.05 – Posicionamento da mira sobre a RN no IGC

A seguir, o receptor GNSS foi devidamente selecionado e cadastrado na coletora do equipamento no software Carlson SurvCE e no celular como roteador do sinal de frequência proveniente do NTRIP Caster. A base de referência RBMC/MG foi escolhida, pelo fato de ser a mais próxima do Campus da UFMG. As atividades foram desenvolvidas com a coleta com o receptor seguido das medidas com a mira, de sorte a registrar de modo comum nos 23 pontos as altitudes geométricas e ortométricas.

As medidas armazenadas no equipamento após o encerramento do campo. São transmitidas pelo software próprio que acompanha o equipamento e gera um arquivo ASCII. As leituras da régua, provenientes do nivelamento geométrico também são tabuladas e reunidas num arquivo de mesma natureza.

O levantamento aéreo sobre o município de Belo Horizonte reuniu elementos proveniente do perfilamento laser e no mesmo projeto realizado em 2008 registrou cenas aéreas que tratadas originaram ortofotos. À época, o levantamento estabeleceu para ambas as coberturas aéreas o Datum Horizontal SAD69. Como é necessário uniformizar as medidas a um único datum houve necessidade de transformar as coordenadas geodésicas dos 23 pontos coletados no campo para o SIRGAS2000 no aplicativo QGis. Logo, após a migração de Datum os pontos medidos foram incorporados a uma base no Global Mapper. Aplicativo que realizou a sobreposição da ortofoto sobre o MDT e colheu na mesma plataforma as coordenadas altimétricas.

Para concluir, foi inserido uma listagem de coordenadas geográficas dos 23 pontos no aplicativo Mapgeo para que apontasse qual o valor devido à ondulação geoidal, segundo o modelo matemático dedicado gerado pelo IBGE.

Ao final do processo estavam reunidas e devidamente organizadas as altitudes geométricas, a altitudes ortométricas provenientes do nivelamento geométrico e perfilamento e, por último, as medidas atribuídas à ondulação geoidal de cada ponto.

6 | RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

Apresenta-se, neste item os resultados finais dos processamentos dos dados GNSS, das ondulações determinadas por GNSS/nivelamento, das determinadas por nivelamento associado ao Geóide e das determinadas pelo modelo matemático desenvolvido pelo IBGE.

Há divergências entre as leituras, algumas muito acentuadas. É provável que as divergências sejam fruto da espacialização da densidade de pontos de apoio contratado para o perfilamento igual 4 pontos/m².

Houve realização de campanha nos dias, 13 e 15/05/2019. No Quadro I a segunda coluna contém a ondulação determinada pela diferença de altitude geométrica e ortométrica proveniente de medições da RN. Na terceira a ondulação geoidal foi determinada pela diferença entre as medidas colhidas com o GNSS e as coordenadas altimétricas provenientes do perfilamento. A última coluna reproduz os valores atribuídos à ondulação quando as coordenadas geográficas são submetidas ao programa MapGeo.

Data	Estaca	N_RN	N_laser	N_map-geo
13/mai	P1	5,8393	5,0423	6,46
	P2	5,8803	7,3703	6,46
	P3	5,9796	5,6996	6,46
	P4	5,8960	5,3240	6,46
	P5	5,8008	6,8838	6,46
15/mai	P1	5,5570	5,9520	6,46
	P2	5,6325	6,5535	6,46
	P3	5,4817	5,7957	6,46
	P4	6,3165	6,4455	6,46
	P5	5,8407	5,9047	6,46
	P6	5,9088	6,3108	6,46
	P7	5,7168	4,0348	6,46
	P8	5,8670	6,3250	6,46
	P9	5,8643	7,5373	6,46
	P10	5,8308	6,2328	6,46
	P11	5,8612	6,3182	6,46
	P12	5,8906	6,9326	6,46
	P13	5,9671	6,5871	6,46
P14	5,8442	6,3352	6,46	
P15	5,8062	6,2292	6,46	
P16	5,8484	6,0084	6,46	
P17	5,6459	6,0869	6,46	
P18	5,8110	6,2100	6,46	
Média		5,829857	6,179117	
Desvio Padrão		0,159104	0,721029	

Quadro I – Ondulação geoidal

São evidências dos resultados que a média da ondulação em relação as leituras

do perfilamento são mais próximas do modelo geoidal deduzido pelo IBGE, porém o desvio-padrão é aproximadamente 5 vezes maior do que a leitura em relação a base do RN. A Figura 06 ilustra o comportamento da medida da ondulação em módulo, para expressar com clareza no gráfico, considerando a precisão do receptor GNSS. Levando em conta as especificações técnicas, as altitudes variam $\pm 23,98$ mm, logo a coluna vermelha é o valor registrado e as colunas lindeiras a variação em razão da precisão.

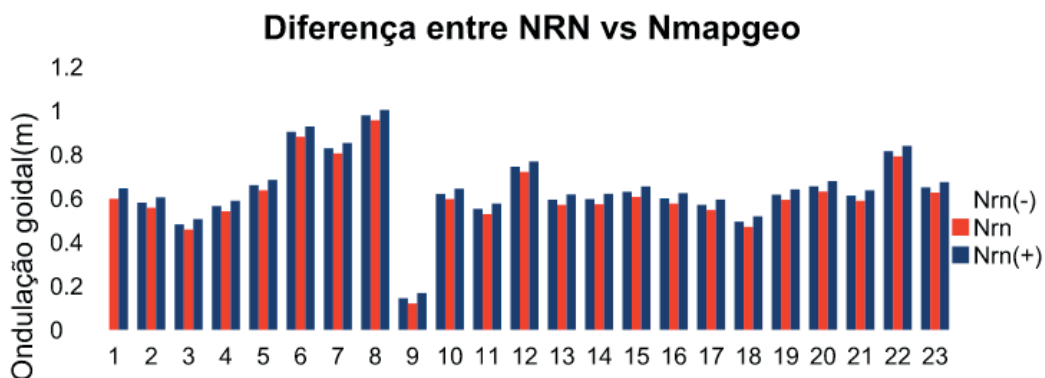


Fig.06 - Ondulação geoidal

A média da diferença obtida foi 28,09 cm com desvio padrão igual a 72,10 cm. Comentado neste mesmo item devido a assimetria do perfilamento.

Os estudos dedicados a determinação da ondulação geoidal considera dois parâmetros; o geóide gravimétrico e o geóide geométrico. O primeiro demanda área de abrangência superior a que foi alcançada na pesquisa e também registros de estações gravimétricas. A pesquisa teve por finalidade investigar a capacidade que os receptores GNSS podem alcançar para determinar a altitude ortométrica a partir do conhecimento de um modelo geoidal ou RRNN existentes. Desta forma, identificar um geóide local que possa atender uma atividade de medição de curta extensão, assemelhado a área da pesquisa. O principal objetivo deste trabalho foi atingido na medida que foi realizada a integrações do sistema GNSS e o nivelamento geométrico. Os resultados obtidos estão totalmente justificados em vista da precisão da base de dados e métodos empregados, demonstrando a eficiência do método. A comparação com os dados decorrentes do perfilamento laser tiveram exclusivamente o propósito de verificar a aderência que as altitudes alcançam quando comparado a um geóide local. A comparação indica que as assimetrias dos valores que se aproximam do modelo geoidal Mapgeo mas o desvio-padrão é mais acentuado do que o alcançado pelo receptor GNSS. Os resultados parecem convergir com a constatação sustentada por Arana, 2005. Porque os modelos do geopotencial tem a capacidade de representar, com fidelidade, os longos comprimentos de ondas do campo da gravidade conforme afirma o autor.. Em levantamentos de áreas, relativamente pequenas, que é o caso da presente pesquisa, há a necessidade da representação dos curtos comprimentos de onda. A determinação da altitude, com GNSS, desses pontos com referências de

nível conhecidas, permite a determinação da ondulação do geóide com fidelidade. Pretende-se dar continuidade a esta pesquisa, ao reunir e medir RRNN no entorno do Campus de tal forma que possa gerar um geóide local em toda a extensão.

REFERÊNCIAS

- ALEVIZAKOU, E.G. e LAMBROU, E. **Fast and Convenient Determination of Geoid Undulation N in an Urban Area**. http://fig.net/resources/proceedings/fig_proceedings/fig2011/papers/ts07c/ts07c_alevizakou_lambrou_4973.pdf. Acesso: 17 mai. 2019.
- ARANA, J. M. **Estratégia para Determinação da Ondulação do Geóide com Uso do GPS/ Nivelamento**. In Universidade Federal do Paraná. As ciências geodésicas nas políticas de desenvolvimento (Série em ciências geodésicas), Curitiba, v.5. p. 111-123, 2005.
- BRANDALIZE, M. C. B. **A Qualidade Cartográfica dos Resultados do Laserscanner Aerotransportado**. 271p. Tese de doutorado em engenharia civil,. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- CARSALADE, F. L.; MORAIS, P. H. A. . **Conjunto Moderno da Pampulha: um conjunto paisagístico como patrimônio da humanidade**. LEITURAS PAISAGÍSTICAS (UFRJ), v. 1, p. 75-100, 2017.
- CINTRA, J. P.; NERO, M. A. ; RODRIGUES, D. **GNSS/NTRIP service and technique: accuracy tests**. BOLETIM DE CIÊNCIAS GEODÉSICAS, V. 17. no.2, 2011. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/bcg/article/view/21896/14274>. Acesso em: 20 Mai 2019.
- COSTA S. M. A., LIMA, M. A. A., MOURA JR, N. J., ABREU, M. A., SILVA, A. L., FORTES, L. P. S. **RBMC em tempo real, via ntrip, e seus benefícios nos Levantamentos RTK e DGPS**. II Simpósio Brasileiro de Ciências Geodésicas e Tecnologias da Geoinformação, Recife, 8-11 de setembro de 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228614290_RBMC_em_tempo_real_via_NTRIP_e_seus_beneficios_nos_levantamentos_RTK_e_DGPS>. Acesso em: 21 mai. 2019.
- Fundação do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Manual do Usuário Aplicativo Online IBGE-PPP Versão: abril 2017**. https://ww2.ibge.gov.br/home/geociencias/geodesia/ppp/manual_ppp.pdf Acesso: 17 mai. 2019.
- GENRO, R. S. **Determinação de um geóide gravimétrico para o Estado do Paraná utilizando colocação por mínimos quadrados**. 147p. Dissertação (Mestrado em ciências geodésicas), UFPR, Curitiba, 2006.
- GOLDANI, D. **Modelo geoidal de alta resolução para o estado do paraná: aplicação da transformada rápida de Fourier – Stokes e do valor do potencial do geóide na definição da superfície de referência vertical**. 143p. Dissertação (Mestrado em ciências geodésicas), UFPR, Curitiba, 2006.
- GUANDALINI, M. **Análise metodológica do posicionamento relativo através do gnss e suas aplicações na engenharia-uso da técnica RTK/GSM**. Mestrado (Dissertação). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- Fundação do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Esclarecimento sobre a relação entre o Datum Vertical do SGB (Imbituba e Santana) e os Níveis de Redução e “Zeros” Hidrográficos no Litoral Brasileiro. Disponível em <ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/geodesia/rede_maregrafica_permanente_geodesia/relacao_dvs.gb_nr_zh.pdf>. Acesso: 17 de novembro 2018.
- LOBIANCO, M. C. B. **Determinação das Alturas do Geóide no Brasil**. 167p. Dissertação

(Doutorado em engenharia de transportes), Escola Politécnica/USP São Paulo, 2005

TEMBA, P. **Ajustamento simultâneo do bloco de faixas do Laser Scanner Aerotransportado (ALS)**. 198p. Tese de doutorado em engenharia civil,. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

INTERVENÇÃO DIDÁTICA NAS AULAS DE FÍSICA: EXPERIMENTO SOBRE ESPELHOS PLANOS E ÓPTICA GEOMÉTRICA

Adriane Beatriz Liscano Janisch

Universidade Federal do Rio Grande.

Santo Antônio da Patrulha, RS.

Karin Ritter Jelinek

Universidade Federal do Rio Grande.

Santo Antônio da Patrulha, RS.

Alana Amaral Rotter

Universidade Federal do Rio Grande.

Santo Antônio da Patrulha, RS.

RESUMO: Este trabalho consiste numa proposta de oficina investigativa, planejada na disciplina Oficina de Ciências Exatas II, do Curso de Licenciatura em Ciências Exatas FURG-SAP. A proposta era que alunos de Física do segundo ano do Ensino Médio, juntamente com o professor, construíssem uma caixa denominada “Espelho Infinito”. A partir de aí abordar os conceitos: ilusões de óptica, refração, reflexão, olho humano, espelhos planos. A oficina foi planejada no segundo semestre de 2017 e aplicada de forma experimental com colegas graduandos para possivelmente ser aplicada com alunos do Ensino Médio. O principal objetivo desse trabalho é incentivar os alunos a serem investigadores e aprenderem os conteúdos, de forma lúdica e dinâmica, com aulas prazerosas e produtivas. A aplicação da oficina com colegas graduandos foi importante, pois precisamos fazer reformulações para

possíveis aplicações. As oficinas investigativas são importantes ferramentas didáticas a serem empregadas como facilitadora no processo de ensino e aprendizagem (MARQUES, 2011).

PALAVRAS-CHAVE: Ilusão de Óptica; oficina, experimentação; Espelho Infinito.

DIDACTIC INTERVENTION IN PHYSICS LESSONS: EXPERIMENT ON FLAT MIRRORS AND GEOMETRIC OPTICS

ABSTRACT: This work consists of a proposed research workshop, planned in the discipline Course of Exact Sciences II, of the Course of Degree in Exact Sciences FURG-SAP. The proposal was for high school sophomores, together with the teacher, to construct a box called "Infinite Mirror". From there approach the concepts: optical illusions, refraction, reflection, human eye, flat mirrors. The workshop was planned in the second half of 2017 and applied experimentally with fellow graduates to possibly be applied to high school students. The main objective of this work is to encourage students to be researchers and learn the contents, in a playful and dynamic way, with pleasant and productive classes. The application of the workshop with fellow graduates was important as we need to reformulate for possible applications. The investigative workshops are important teaching tools to be used as facilitators in the teaching and learning process (MARQUES, 2011).

KEYWORDS: Optical Illusion; workshop, experimentation; Infinite Mirror.

1 | INTRODUÇÃO

Na disciplina de Física no Ensino Médio, muitos alunos têm dificuldades de compreender os conteúdos, pois na maioria das escolas públicas, essa disciplina se resume em decorar fórmulas e conceitos sem uma aplicação prática, tornando a aula monótona e desestimulante. Em busca de estratégias que facilitem o aprendizado e estimule o interesse dos discentes que estão cursando o segundo ano do Ensino Médio, propomos uma oficina com os conceitos relacionados com a ilusão de óptica. Os alunos, supervisionados pelo professor, construíram uma caixa denominada Espelho Infinito e a partir daí foram abordados os conceitos que envolvem ilusões de óptica, refração, reflexão, olho humano e espelhos planos. Foi um trabalho lúdico e investigativo, que se utilizou da experimentação como investigação nas aulas de Física e para fixar os conteúdos os alunos construíram um jogo da memória sobre os mesmos conteúdos, e conceitos trabalhados em sala de aula. Os alunos jogaram em duplas, supervisionados pelo professor. A experimentação é mais significativa para a aprendizagem do aluno e a formulação dos conceitos, quanto se trata de investigação. O Referencial Curricular: Lições do Rio Grande – Ciências da Natureza e suas tecnologias (2009) reforçam esta ideia ao afirmar que:

Em contrapartida à experimentação no ensino de Física, como aplicação e comprovação de fórmulas e leis usando métodos únicos, verdadeiros e imutáveis, o trabalho com a experimentação na sala de aula pode ser muito mais significativo se sua perspectiva for ampliada e fomentar nos alunos o desenvolvimento das competências básicas e gerais desta proposta (RIO GRANDE DO SUL, 2009, p.99).

Acreditamos que a construção do material didático pedagógico irá favorecer o ensino e aprendizagem nas escolas. De acordo com Freire é preciso aguçar a curiosidade do estudante, pois “o exercício da curiosidade convoca a imaginação, a intuição, as emoções, a capacidade de conjecturar, de comparar, na busca de perfilização do objeto” (FREIRE; 1996; p.88). O professor deve buscar estratégias de ensino, tendo como objetivo de instigar o interesse do aluno, sendo que a realização de atividades experimentais, como simulação de um fenômeno físico, pode possibilitar uma melhor compreensão dos conteúdos estudados, como salienta Villatore, Higa, Tychanowicz:

No experimento, tem-se o objeto em que ocorre manipulação do concreto, pelo qual o aluno interage através do tato, da visão e da audição, contribuindo para as deduções e as considerações abstratas sobre o fenômeno observado. (VILLATORRE; HIGA; TYCHANOWICZ 2009, p.107).

Nos Parâmetros Curriculares Nacionais (BRASIL, 1997), em uma proposta governamental e a primeira com abrangência nacional, pode-se ler:

Os desafios para experimentar ampliam-se quando se solicita aos alunos que construam o experimento. As exigências quanto à atuação do professor, nesse caso, são maiores que nas situações precedentes: discute com os alunos a definição do problema, conversa com a classe sobre materiais necessários e como atuar para testar as suposições levantadas, os modos de coletar e relacionar os resultados. (BRASIL, 1997, p.123).

O principal objetivo desse trabalho é fazer com que o discente seja um investigador e aprenda os conteúdos, de forma lúdica e dinâmica, tornando as aulas de Física prazerosas e produtivas, também minimizando as dificuldades de aprendizagens. “Trabalhando o lúdico, cria-se um ambiente de afeto e confiança com a classe, abrindo espaço para uma maior aproximação entre aluno e professor” (HERMSDORFF, 2009, p.12).

Nas últimas décadas, muitos estudos estão sendo realizados em relação ao lúdico em salas de aula, como fatores determinantes para a aprendizagem (GOLEMAN, 1995; MARQUES, 2011). E isso também vale para a relação entre professores e alunos, estabelecendo uma relação mútua, provando ser capaz de ultrapassar a fronteira da simples transmissão de conteúdo, estimulando sentimentos como confiança, respeito e admiração, renovando a própria imagem do professor (MARQUES, 2011).

2 | DESENVOLVIMENTO

A oficina foi aplicada de forma experimental com os colegas discentes do Curso Superior de Ciências Exatas que estavam cursando a disciplina de Oficina de Ciências Exatas II no segundo semestre de 2017, disciplina esta, que tem como finalidade construir materiais para serem aplicados no Ensino Médio.

Em primeiro momento a turma foi dividida em duplas. Os alunos foram instruídos, com o auxílio do professor a construir uma caixa, denominada “Espelho Infinito”.

Para a construção do “Espelho Infinito”, foram utilizados os seguintes materiais:

- Espelho tamanho 44x38 cm;
- Vidro do mesmo tamanho do espelho com película espelhada (Aquele utilizado para escurecer vidros de carro);
- Lâmpadas pisca-pisca de natal;
- 4 recortes de MDF tamanho 34x28 cm, para formar o esboço de uma caixa, que foram colocados os pisca-pisca em torno do espelho.



Figura 1 – Espelho Infinito

Imagem reproduzida pelos estudantes universitários da Universidade Federal do Rio Grande

Quando a caixa ficou pronta, todos os alunos puderam visualizá-la e responderam as seguintes questões: Como você descreve o que está vendo na caixa?

O que você acha que está acontecendo?

Em segundo momento cada aluno recebeu um papel com recorte quadrado colado em um papel preto e fizeram o seguinte desenho:

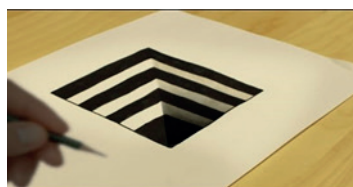


Figura 2 – Ilusão de Óptica

Imagem reproduzida pelos alunos graduandos da FURG-SAP

Nesse momento foram estudados os conceitos de ilusão de óptica. Para aprimoramento de tal conceito seria fundamental o entendimento de como é o funcionamento do olho humano. Os alunos fizeram um desenho similar a um olho humano e explicamos a eles a formação de imagens através do olho e sua anatomia.

Em terceiro momento para explicar os conceitos de refração, colocamos água em um copo transparente, com um canudo dentro do copo, a partir daí os discentes puderam acompanhar os conceitos de refração de uma forma lúdica. Em quarto momento estudamos ilusões de contrastes. Durante todo o envolvimento com a oficina, foram apresentados slides explicativos relativos a todos os conteúdos trabalhados em aula. Em quinto momento, levamos materiais impressos para solidificação dos conhecimentos e fizemos uma análise da oficina, revendo o que poderia ser aprimorado para possíveis aplicações futuras em turmas de segundo ano do Ensino Médio.

3 | RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A experimentação com os colegas do Curso Superior foi importante, pois acreditamos que o nosso objetivo principal foi atingido, os colegas conseguiram compreender os conceitos envolvendo ilusões de óptica, mas observamos que para

a prática com os alunos de Ensino Médio será preciso fazer alguns reajustes, tais como:

- Para a oficina ser mais produtiva deveríamos aproveitar esse momento dinâmico de aprendizagem em sala de aula e então exploraremos mais conceitos que englobam o assunto ilusão de óptica, com assuntos que possibilitam discutir com os estudantes questões vinculadas ao funcionamento do cérebro;

A avaliação será feita através do desempenho individual e coletivo do grupo durante todo o processo de desenvolvimento da oficina.

A aplicação de Oficinas investigativas no Ensino de Física é uma importante ferramenta didática a ser empregada como facilitadora no processo de ensino e aprendizagem. Pôde-se observar que as práticas desenvolvidas auxiliaram na compreensão dos conteúdos trabalhados, principalmente quando os estudantes se envolviam na construção de materiais didáticos. Sendo assim, a proposta de ofertar Oficina sobre ilusão de óptica no Ensino Médio contribui significativamente na construção do conhecimento. Portanto as dificuldades que os alunos têm em compreender conteúdos de física podem ser minimizadas. Além disso, quando o professor desenvolve algum tipo de prática que fuja do tradicional, desperta o interesse e a curiosidade dos discentes, com isso os mesmos realizam mais questionamentos com o intuito de esclarecer suas dúvidas. Essa metodologia da experimentação como investigação, também lúdica, torna a aprendizagem mais produtiva e, portanto, duradoura, pois incentiva o aluno a fazer questionamentos e argumentações, facilitando o aprendizado.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Secretaria da Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: ciências naturais**. Brasília: MEC/SEF, 1997. BRASIL, MEC/CNE/CEB.

FREIRE, P. **Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa**. 2 ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1996.

GOLEMAN, D. **Inteligência emocional**. 45 ed. Rio de Janeiro: Objetiva, 1995.

GOMES, J. C.; CASTILHO, W. S. **Uma visão de como a física é ensinada na escola brasileira e a experimentação como estratégia para mudar essa realidade**. N 1, 2012. Palmas: IFTO, 2013. 4 p.

HERMSDORFF, C. E. **A mágica como instrumento lúdico na construção de laços afetivos no cotidiano**. 2009. 12p. Nova Iguaçu, 2009.

RIO GRANDE DO SUL, Secretaria de Estado da Educação. **Departamento Pedagógico. Referências Curriculares do Estado do Rio Grande do Sul: Lições do Rio Grande – Ciências da Natureza e suas tecnologias**. Porto Alegre: 2009. 99p.

VILLATORRE, A. M.; HIGA, I.; TYCHANOWICZ, S. D. **Didática e Avaliação em Física**. 1. ed. São Paulo: Ed Saraiva, 2009.

A UTILIZAÇÃO DO SOFTWARE STELLARIUM COMO RECURSO DIDÁTICO PARA O ENSINO DE ECLIPSES E ESTAÇÕES DO ANO NO ENSINO MÉDIO

Arilson Paganotti

Universidade Cruzeiro do Sul (UNICSUL)

Programa de Pós Graduação em

Ensino de Ciências e Matemática, São Paulo – SP

IFMG Campus Congonhas, Congonhas - MG

Marcos Rincon Voelzke

Universidade Cruzeiro do Sul (UNICSUL)

Programa de Pós Graduação em

Ensino de Ciências e Matemática, São Paulo – SP

Graciene Carvalho Vieira

Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

Programa de Pós Graduação em

Ensino de Ciências, Ouro Preto - MG

RESUMO: Este artigo apresenta o relato de uma atividade onde se utilizou o *software Stellarium* para o ensino de conceitos astronômicos para alunos do Ensino Médio de uma escola federal de Congonhas MG. Foi ministrado um minicurso, com duração de três horas, sobre eclipses e estações do ano utilizando as simulações do *Stellarium*. No minicurso procurou-se trabalhar e desenvolver o ensino e a aprendizagem dos alunos sobre fenômenos astronômicos. Para a obtenção dos dados foram utilizados dois questionários. O primeiro questionário objetivou diagnosticar o conhecimento dos alunos a respeito da ocorrência das fases da Lua, eclipses solares, lunares e estações do ano. O segundo

questionário aplicado no final do minicurso, procurou analisar se houve ganho conceitual no aprendizado dos alunos participantes. Verificou-se que grande parte dos estudantes não sabia explicar corretamente o motivo da ocorrência das fases da Lua, dos eclipses e das estações do ano. Foi constatado no segundo questionário que houve uma melhora nas respostas obtidas. Além disso, foi relatado por alguns alunos que o uso do *software* facilitou o entendimento dos fenômenos abordados. Neste trabalho foi dado destaque às respostas dadas pelos alunos sobre eclipses e estações do ano. Parte dos dados foi analisada com base nas técnicas de análise de conteúdo de Bardin (1994).

PALAVRAS-CHAVE: Astronomia; Eclipses; Estações do ano; *Stellarium*

USING THE SOFTWARE STELLARIUM AS A RESOURCE FOR EDUCATIONAL ECLIPSES TEACHING AND SEASONS IN SECONDARY EDUCATION

ABSTRACT: This article presents an account of an activity in which the Stellarium software was used for astronomical events education for high school students of IFMG Congonhas. one short course was given, lasting three hours, about eclipses and seasons using Stellarium simulations. In the short course was tried to work and to develop teaching and student learning about astronomical phenomena.

For obtaining data two questionnaires were used. The first questionnaire aimed to diagnose the students' knowledge about the occurrence of the phases of the moon, solar eclipses, lunar and seasons. The second questionnaire applied at the end of the short course, sought to analyse whether there was conceptual gain in the learning of the participating students. It was found that most students did not properly explain the reason for the occurrence of the phases of the moon, eclipses and seasons. It was found in the second questionnaire that there was an improvement in the responses. Moreover, it was reported by some students that the using of the software facilitated the understanding of the approached phenomena. In this work emphasis was given to the answers given by students about eclipses and seasons. Part of the data was analysed based on Bardin (1994) content analysis techniques.

KEYWORDS: Astronomy; Eclipses; Seasons; *Stellarium*

1 | INTRODUÇÃO

Considerada por muitos como a ciência mais antiga, a Astronomia surgiu tanto da curiosidade causada pelos astros como pela necessidade do homem antigo. Várias descobertas importantes surgiram diante da curiosidade em entender e explicar o céu.

Assuntos referentes à Astronomia estão presentes nos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs), (BRASIL, 2007) do Ensino Fundamental e Médio. Segundo o PCN+, é fundamental que o jovem compreenda a natureza cosmológica, de forma a refletir sobre sua presença na história do Universo. O tema estruturador, Terra, Universo e Vida, aborda assuntos relacionados aos tópicos: Terra e Sistema Solar, o Universo, a sua origem e a compreensão humana sobre ele.

No Conteúdo Básico Comum (CBC), (MINAS GERAIS, 2009) adaptação dos PCNs (BRASIL, 2007) pela secretaria de educação do estado de Minas Gerais, a Astronomia é tratada no Ensino Fundamental no tópico a Terra no espaço. Já no Ensino Médio, os tópicos de Astronomia estão presentes nos conteúdos complementares e estão relacionados à Gravitação Universal, de forma que os alunos compreendam os planetas e satélites com base na força gravitacional.

Apesar de estarem presentes nos PCN+ (BRASIL, 2007), e no CBC (MINAS GERAIS, 2009), assuntos relacionados à Astronomia não são vistos por muitos alunos no Ensino Médio (DIAS; RITA, 2008). Isso pode estar relacionado a muitos fatores, como o fato do professor de Física ter muitos conteúdos a serem trabalhados e um número reduzido de aulas semanais, como pelo fato de grande parte dos professores não terem tido contato com assuntos relacionados à Astronomia durante a sua formação. Além disso, muitos dos assuntos relacionados à Astronomia são complexos e abstratos, assim, um dos desafios que o professor pode enfrentar ao ensinar tais conteúdos é promover situações que favoreçam a compreensão de fenômenos cuja duração se estende por séculos, ou que só serão presenciados em um futuro distante

(LONGHINI & MENEZES, 2010).

Com o desenvolvimento da informática, dispõe-se atualmente de vários *softwares* de simulação que podem auxiliar a compreensão de fenômenos científicos, favorecendo a aproximação entre a teoria e a prática. Como o uso da informática nas escolas vem crescendo atualmente, os professores passam a contar com novos recursos que podem despertar o interesse dos alunos e facilitar a aprendizagem. Relacionados à Astronomia, tem-se vários *softwares* gratuitos que são facilmente encontrados na *web* como por exemplo o *Celestia*, o *Stellarium*, e o *WorldWide Telescope*. Através da interação com o *Stellarium*, o aluno pode levantar questionamentos e ampliar seus conceitos a respeito de eclipses e estações do ano, como destacado neste trabalho.

Como grande parte das escolas não dispõe de telescópios, as simulações e *softwares* podem ser um recurso muito útil para o ensino, fugindo um pouco dos métodos e materiais tradicionais utilizados, como o livro didático e a aula expositiva, por exemplo. Neste artigo será apresentado parte dos resultados obtidos em uma pesquisa envolvendo alunos de uma turma do 2º ano do Ensino Médio, de uma escola federal de Congonhas MG, onde foi ministrado um minicurso utilizando o *software Stellarium*.

1.1 Software Stellarium

O *Stellarium* é um *software* de Astronomia que simula um céu semelhante ao que se vê a olho nu ou com telescópios. Esse *software* simula o céu diurno e noturno em diferentes localidades e em diferentes datas e horários. Ele foi elaborado pelo programador francês Fabien Chéréau em 2001 (SANTOS, *et.al.*, 2012). O *software* passa por constantes atualizações e é disponibilizado gratuitamente na *Web*. No minicurso foi utilizada a versão 0.13.1.

O *software* simula planetas, luas, estrelas, constelações, além de ser possível simular eclipses. Pode-se inserir as coordenadas geográficas de uma localidade e observar em tempo real a simulação de como está o céu naquela região. O programa também possibilita ao usuário escolher observar o céu em data e hora passadas ou futuras, além de mostrar várias informações sobre os corpos celestes, como distância à Terra, diâmetro aparente e magnitude. Ele possui um controle de velocidade do tempo, permitindo ao usuário controlar a rapidez e o sentido do fluxo do tempo.

2 | DESCRIÇÃO DO TRABALHO

O minicurso foi realizado com 32 alunos do 2º ano do Ensino Médio, no laboratório de informática, de uma escola federal de Congonhas MG, com duração aproximada de três horas.

Para a obtenção dos dados, foram formulados dois questionários para

serem respondidos pelos estudantes. O primeiro questionário, com seis questões, foi aplicado antes do minicurso com o intuito de diagnosticar as concepções dos alunos sobre as fases da Lua, os eclipses solares e lunares e as estações do ano. O segundo questionário, também com seis questões, porém, diferentes do primeiro, foi aplicado no mesmo dia ao final do minicurso para avaliar o que os alunos haviam assimilado sobre os eventos astronômicos citados anteriormente. Neste artigo serão apresentados apenas os dados referentes aos eclipses e as estações do ano. Os questionários foram compostos por questões objetivas e discursivas, sendo que nas discursivas, além da resposta escrita, pedia-se que os estudantes fizessem um desenho para auxiliar na explicação de sua resposta.

Inicialmente, foi aplicado o primeiro questionário. A seguir foi apresentado o *software Stellarium* e os comandos básicos. Explicou-se sobre os eclipses lunares e solares e foi feita uma simulação de um eclipse solar e um lunar, sendo que a visualização de cada um se deu em três referenciais (Lua, Terra e Sol), como apresentado na Figura 1.



Figura 1- Simulação do eclipse lunar ocorrido em 15/04/2017, visto da Lua, Terra e Sol respectivamente. (Fonte: Simulador *Stellarium*. Acesso em 5 de maio de 2017)

Na Figura 2 é apresentada a simulação do eclipse solar do início do século vinte, em 1919, em Sobral no estado do Ceará. Esse evento ficou famoso pela visita da equipe de pesquisa do físico e astrônomo inglês Arthur Eddington, ao Brasil. Essa simulação é mostrada em três referenciais distintos sendo (Lua, Terra e Sol).

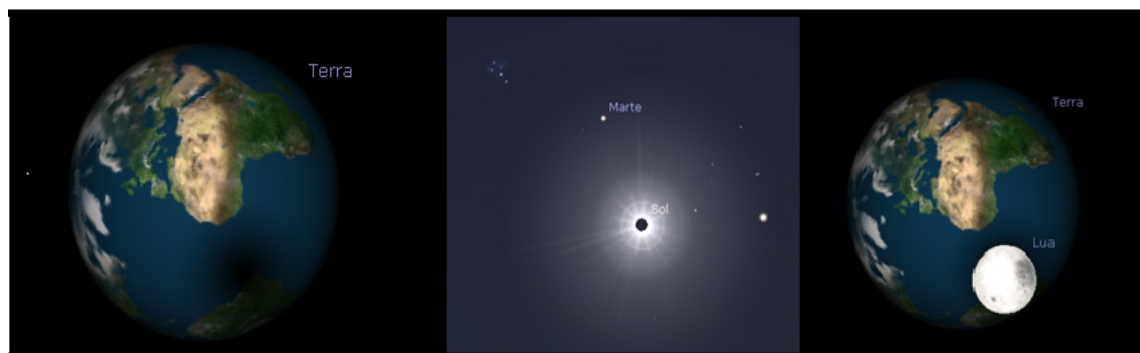


Figura 2 - Simulação do Eclipse solar ocorrido em 29/05/1919, visto da Lua, Terra (cidade de Sobral-CE) e Sol respectivamente. (Fonte: Simulador *Stellarium*. Acesso em 5 de maio de 2017)

A Figura 3 apresenta a simulação da visualização da Terra a partir do Sol. Utilizando o controle de fluxo do tempo, observou-se a trajetória da Terra durante um

ano. Nessa simulação foi possível perceber que durante o ano ocorre uma variação da região da Terra que recebe maior incidência de raios solares, explicando o fenômeno das estações do ano (primavera, verão, outono e inverno).

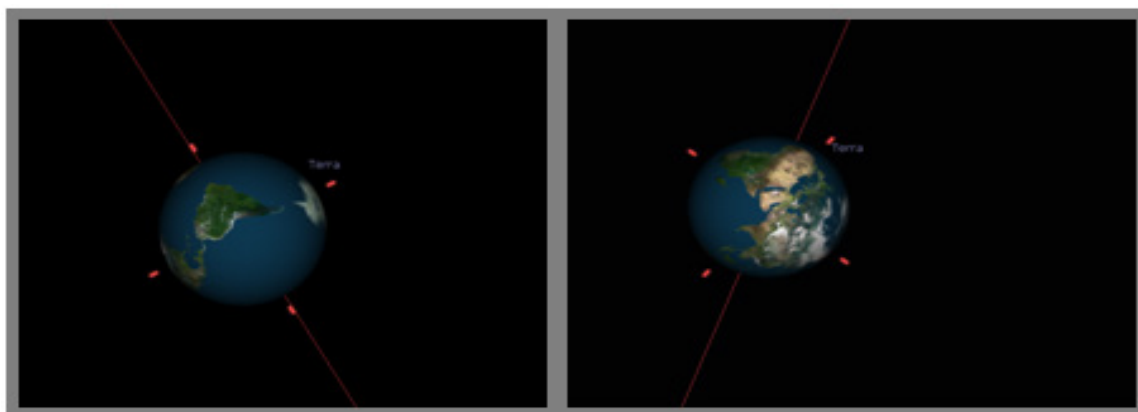


Figura 3 - Simulação da Terra vista do Sol em 24/01/2017 e em 24/06/2017, respectivamente. (Fonte: Simulador *Stellarium*. Acesso em 5 de maio de 2017)

No final do minicurso foi aplicado o segundo questionário, com o objetivo de verificar se houve algum ganho conceitual por parte dos alunos participantes da atividade de ensino e aprendizagem usando o *software Stellarium*.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui são apresentadas e discutidas algumas das respostas dadas pelos alunos aos questionários aplicados. As respostas consideradas corretas ou satisfatórias tiveram como referência o livro *Astronomia e Astrofísica* (OLIVEIRA FILHO & SARAIVA, 2003).

No questionário inicial havia uma questão que pedia aos alunos que explicassem o que são eclipses solares e eclipses lunares. Na primeira parte, apenas sete alunos responderam de forma satisfatória, e seis alunos apresentaram respostas parcialmente corretas. Na segunda parte da questão, dez estudantes responderam corretamente e nove apresentaram respostas parcialmente corretas.

Entre as explicações dadas para o eclipse lunar, podem ser citadas algumas respostas dadas pelos estudantes ao questionário aplicado:

“Quando o Sol, Terra e Lua se alinham e a Terra se posiciona entre o Sol e a Lua fazendo com que a Lua não fique visível.” A21 (lê-se aluno 21)

“É um fenômeno que acontece quando a Terra fica entre o Sol e a Lua. A Lua fica avermelhada.” A8. Esse aluno teve sua resposta ilustrada na Figura 4.

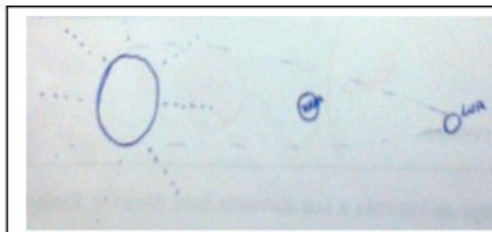


Figura 4- Desenho do aluno A8

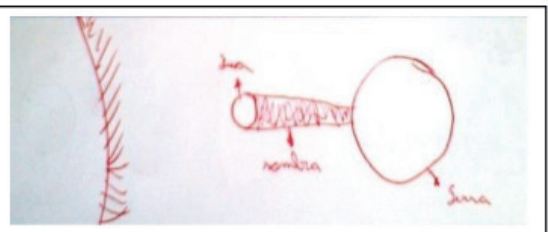


Figura 5- Desenho do aluno A1

Entre as explicações para os eclipses solares dadas pelos estudantes, tem - se: *“É quando o Sol encontra-se com a Lua.”* A7

“Alinham-se Sol, Lua e Terra, respectivamente, de forma que a Lua cria uma região de sombra sobre a Terra, de onde é possível ver esse eclipse.” A1. Essa resposta está ilustrada na Figura 5.

Pode-se perceber que o aluno A7, não sabe diferenciar adequadamente um eclipse lunar de um eclipse solar.

A quinta questão do primeiro questionário solicita que os alunos expliquem porque ocorrem as estações do ano. Para essa questão, dez alunos responderam corretamente e oito apresentaram respostas parcialmente corretas. Alguns alunos relacionaram as estações do ano com a variação de distância da Terra ao Sol durante o ano. A seguir são apresentadas algumas respostas dadas pelos alunos a esta questão.

“Ocorrem devido à distância do planeta Terra em relação ao Sol. Quanto mais perto mais quente (verão) e quanto mais longe mais frio (inverno).” A31. Resposta ilustrada na Figura 6.

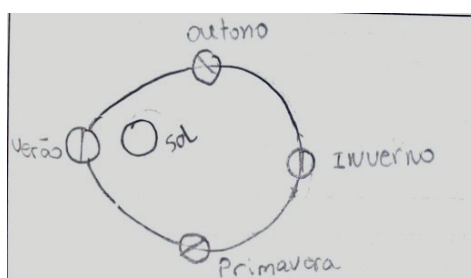


Figura 6 - Desenho do aluno A31

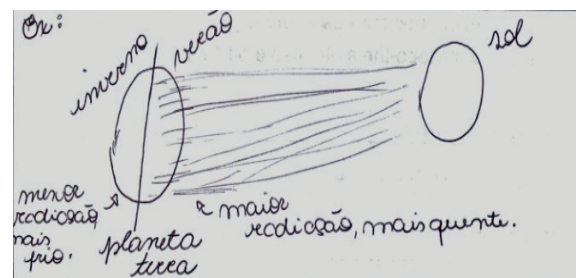


Figura 7 - Desenho do aluno A22

“Devido ao movimento de translação da Terra, a radiação solar será distribuída diferentemente em alguns pontos denominados as estações do ano.” A22. Resposta ilustrada na Figura 7.

Alguns alunos fizeram desenhos parecidos com o da Figura 7, considerando a diferença de estações nos hemisférios ocidental e oriental.

“As estações do ano ocorrem por causa da inclinação da Terra em relação à sua órbita, ou seja, determinadas regiões do globo terrestre recebem mais ou menos incidência de luz solar conforme a Terra dá uma volta completa em torno do Sol.” A8. Resposta ilustrada na Figura 8.

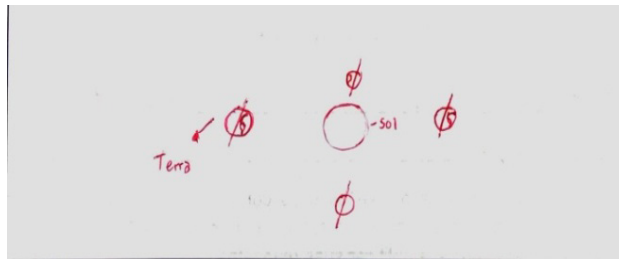


Figura 8 - Desenho do aluno A8

No segundo questionário há uma questão que apresenta a seguinte situação: *“Durante uma conversa, Carla disse para Fernanda que viu na internet que na próxima semana haveria um eclipse solar. Fernanda disse a Carla que não existe eclipse solar, pois o Sol é muito maior que a Lua. Você concorda com Fernanda? Explique seu raciocínio.”*

A maioria dos alunos acertou esta questão, sendo que 14 alunos falaram sobre a distância da Lua à Terra ser menor que a distância do Sol à Terra, o que faz com que a Lua e o Sol sejam vistos quase do mesmo tamanho. A seguir estão algumas das respostas dadas por alguns estudantes.

“Não. A diferença de distância faz compensar.” A21. Resposta ilustrada na Figura 9.



Figura 9 - Desenho do aluno A21

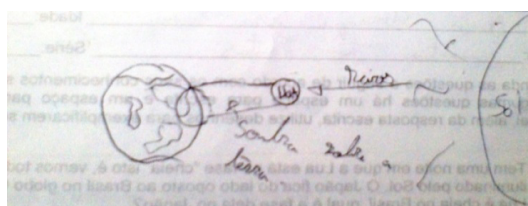


Figura 10- Desenho do aluno A5

“Não, mesmo que é algo raro e somente visto em um local específico do mundo (planeta), devido à Lua emitir uma sombra relativamente pequena sobre a Terra.” A5. Resposta ilustrada na Figura 10.

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as respostas dadas pelos alunos, ao responder os questionários aplicados antes e depois do minicurso usando o *software Stellarium*. Foram analisadas as respostas ligadas ao tema Eclipse Solar. Usou-se como referência a categorização inicial, dada pela leitura flutuante – captura no questionário da recorrência das respostas dos alunos - Bardin (1994). Percebeu-

se um ganho significativo no quantitativo de acertos às questões propostas no questionário posterior. Pode-se supor que o minicurso desenvolvido favoreceu o ensino e a aprendizagem dos alunos, através do uso do simulador *Stellarium*.

Respostas	Antes	Depois
Corretas	10	26
Parcialmente corretas	12	4
Incorretas	6	2
Não sabe ou não respondeu	4	0

Tabela 1- Comparação das respostas dadas antes e depois do minicurso

A segunda questão do segundo questionário era a seguinte: *“Lucas mora no Brasil e estava conversando pela internet com seu primo Juan, que mora na Espanha. Durante a conversa, Juan comentou que todo ano cai neve em sua cidade na época do Natal, mas Lucas discordou e disse que no natal é verão, portanto não tem como cair neve. Juan reafirmou a Lucas que cai neve no natal e ainda disse que nessa época do ano é inverno e não verão. Como você explicaria essa confusão?”*

Depois de analisadas as respostas dos estudantes, foi verificado que 21 discentes apresentaram respostas corretas para a questão e apenas cinco apresentaram respostas parcialmente satisfatórias. A seguir alguns exemplos de respostas:

“Eles moram em hemisférios diferentes, que possuem características diferentes graças, a inclinação da Terra. Os raios do sol atingem a Terra no hemisfério sul perpendicularmente no verão.” A1. Resposta ilustrada na Figura 11.

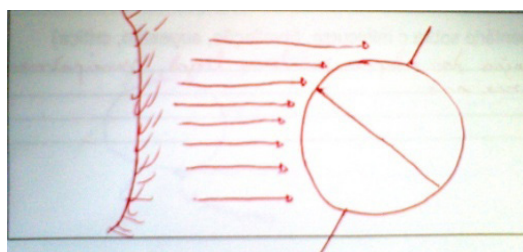


Figura 11 - Desenho do aluno A1

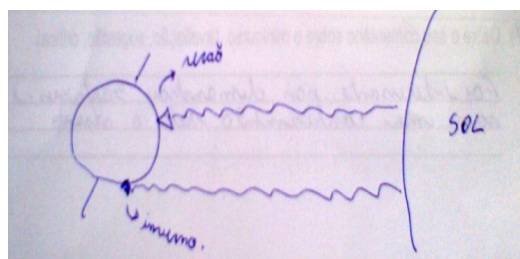


Figura 12 - Desenho do aluno A2

“Devido a inclinação do planeta Terra, em um hemisfério pode ser verão e no outro inverno.” A2. Resposta ilustrada na Figura 12.

“A Terra está inclinada $23,5^\circ$ em relação à sua órbita. Isso significa que determinadas áreas do globo terrestre receberão mais ou menos incidência de luz. Em dezembro, o hemisfério sul recebe mais luz que o hemisfério norte e, por isso, no Brasil é verão e na Espanha é inverno.” A32

Houve uma melhora considerável nas respostas dos alunos quanto às estações do ano. Antes do minicurso, seis estudantes relacionaram as estações do ano com a variação de distância da Terra ao Sol durante o ano. Depois do minicurso, apenas um estudante considerou que as estações do ano ocorrem devido a essa variação

de distância. Na Tabela 2 tem-se um comparativo entre as respostas dadas aos questionários aplicados antes e depois do minicurso proposto. Foram utilizadas apenas três categorizações, (BARDIN, 1994), sendo “Corretas, parcialmente corretas e incorretas”. Como mencionado no início desse trabalho são consideradas corretas as respostas que concordam com os conceitos apresentados no livro *Astronomia e Astrofísica* (OLIVEIRA FILHO & SARAIVA, 2003).

Respostas	Antes	Depois
Corretas	10	21
Parcialmente corretas	8	5
Incorretas	14	6

Tabela 2- Respostas dos alunos pesquisados dadas à segunda questão.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa pesquisa teve o objetivo de fazer um levantamento sobre os conhecimentos de alguns assuntos relacionados à Astronomia, estações do ano e eclipses, de alunos do Ensino Médio e verificar se a utilização do *software Stellarium* facilitaria o processo de aprendizagem desses discentes.

No ensino de Astronomia, pode-se afirmar da prática cotidiana junto aos alunos, que eles consideram muito mais interessante observar os corpos celestes e fenômenos astronômicos através de um *software* de simulação, como o *Stellarium*, do que apenas observar figuras e textos em livros didáticos. Além disso, quando o aluno tem contato com um *software* de simulação, a representação que ele faz de um determinado conceito pode ser melhorada, pois ele passa a ter uma percepção melhor do conceito envolvido. O *Stellarium* não é o céu, mas sim uma representação do mesmo, e o contato com essa representação pode permitir ao aluno uma melhor percepção dos planetas, das suas órbitas, das galáxias, ampliando sua visão e seus conceitos. O uso do *Stellarium* no Ensino de Astronomia pode gerar uma participação mais ativa do aluno, pois o mesmo pode explorar através do *software* seus conceitos e hipóteses a respeito de alguns temas.

Percebe-se que muitos alunos não sabem explicar corretamente fenômenos relacionados à Astronomia, mesmo já estando cursando o Ensino Médio. Apesar de assuntos relacionados à Astronomia estarem presentes nos PCNs (BRASIL, 2007).

Com a análise das respostas dos questionários, verificou-se que o uso do *software Stellarium* além de despertar o interesse dos alunos, também auxilia no processo de ensino e aprendizagem. Percebe-se uma melhora significativa nas respostas dadas pelos alunos em relação aos fenômenos estudados. Além disso, através dos comentários deixados pelos alunos no último questionário notou-se que além de demonstrar maior interesse em aprender utilizando os *softwares*, os mesmos avaliaram que o uso dos *softwares* facilitou a compreensão de fenômenos

astronômicos que eles definiram como complexos e difíceis de imaginar.

Espera-se que esse trabalho contribua com a divulgação do uso de *softwares* educacionais, principalmente aqueles relacionados ao Ensino de Astronomia, contribuindo com a disseminação dos conceitos astronômicos entre a sociedade em geral e principalmente instigando a curiosidade dos alunos pelos conceitos de Ciências/Astronomia.

REFERÊNCIAS

BARDIN, L. **Análise de Conteúdo**. Lisboa: Edições Setenta, 1994. 226 p.

BRASIL. Ministério da educação. **PCN+Ensino Médio: Orientações Educacionais Complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais. 2007**. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/CienciasNatureza.pdf>> Acesso em: 10/05/2017.

DIAS, Claudio André Chagas Martins; RITA, Josué Rodrigues Santa **Inserção da Astronomia como disciplina curricular do ensino médio**. Revista Latino-Americana de Educação em Astronomia. n.6, p. 55-65, 2008.

LONGHINI, Marcos Daniel; MENEZES, Leonardo Donizete de Deus. **Objeto virtual de aprendizagem no ensino de Astronomia: algumas situações problema propostas a partir do software Stellarium**. Caderno Brasileiro de Ensino de Física, v. 27, n.3. p.433-448, 2010.

MINAS GERAIS, Secretaria de Estado da Educação. **Conteúdo Básico Comum (CBC) de Física no Ensino Médio, versão 2009**. Disponível em: http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema_crv/banco_objetos_crv/%7B467096A5-B3B4-4DAE-B9D3-A7AF67D6E0C2%7D_PDF%20CBC%20Fisica.pdf . Acesso em: 05 de maio de 2017.

OLIVEIRA FILHO, Kepler de Souza; SARAIVA, Maria de Fátima Oliveira. **Astronomia e Astrofísica**. Instituto de Física. UFRGS. Porto Alegre. 2003. Disponível em: <http://astro.if.ufrgs.br/livro.pdf>. Acesso: 10/05/2017.

SANTOS, Antonio José de Jesus; VOELZKE, Marcos Rincon; ARAÚJO, Mauro Sérgio Teixeira. **O projeto Eratóstenes: A reprodução de um experimento histórico como recurso para a inserção de conceitos da astronomia no ensino médio**. Cad. Bras. Ens. Fis., v. 29, n. 3: p. 1137-1174, dez. 2012.

STELLARIUM. Disponível em: <<http://www.stellarium.org/pt/>> Acesso em: 05 de maio de 2017.

AS NOÇÕES BÁSICAS DE GEOMETRIA ESPACIAL X ORIGAMIS MODULARES VISTOS SOBRE O CONTEXTO DA SALA DE AULA DE TEMPO INTEGRAL

José Erildo Lopes Júnior

Mestre em Educação e Docência – UFMG

junioramat2003@yahoo.com.br

RESUMO: Este trabalho reflete sobre o contexto da sala de aula de tempo integral e aborda uma forma diferenciada de apreender o conceito e trabalhar as noções básicas de geometria plana (face, aresta, vértice). Objetiva construir dobraduras em material manipulável permitindo ao aluno manusear o objeto em estudo para analisar suas propriedades e características. Percebe e apresenta como na contemporaneidade as dobraduras estão presentes, nas artes e nas formas geométricas, por exemplo, ressaltando a importância da geometria para a matemática e quão valiosa é surpreender os alunos com atividades que mobilizem a sala. Fala ainda da relação entre a geometria e origami, colocando o aluno como um agente ativo nesse ambiente para mostrar suas técnicas, raciocínio e habilidades. Concomitante a essa abordagem expõe na metodologia que as etapas de dobradura despertaram o espírito de cooperação entre os alunos e seriedade no processo, pois ao final as peças de cada um se juntariam para formar a figura. Destaca que esta atividade foi desenvolvida com uma turma do tempo integral do Ensino Fundamental II em uma escola

municipal de Itabirito – MG, com 25 alunos de idades entre 11 e 15 anos. E por fim, ressalta que ao final do processo foi possível observar o envolvimento dos adolescentes participantes bem como a apreensão do conceito proposto.

PALAVRAS-CHAVE: Ensino de matemática; Origami modular; Educação em tempo integral; Geometria.

THE BASIC NOTIONS OF SPACE GEOMETRY X MODULAR ORIGAMIS SEEN ON THE CONTEXT OF THE INTEGRAL TIME CLASSROOM

ABSTRACT: This work reflects on the context of the full-time classroom and addresses a differentiated way of grasping the concept and working the basics of flat geometry (face, edge, vertex). It aims to build folds in manipulative material allowing the student to manipulate the object under study to analyze its properties and characteristics. He perceives and presents how, in contemporary times, folds are present, in the arts and in geometric forms, for example, emphasizing the importance of geometry for mathematics and how valuable it is to surprise students with activities that mobilize the room. He also talks about the relationship between geometry and origami, placing the student as an active agent in this environment to show his techniques, reasoning and skills. Concomitant with this approach, it is stated in the methodology

that the folding steps have awakened the spirit of cooperation between students and seriousness in the process, because in the end the pieces of each one would come together to form the figure. It emphasizes that this activity was developed with a full-time class of Elementary School II in a municipal school in Itabirito - MG, with 25 students aged between 11 and 15 years. Finally, he points out that at the end of the process it was possible to observe the involvement of the participating adolescents as well as the apprehension of the proposed concept.

KEYWORDS: Teaching mathematics; Modular origami; Full-time education; Geometry.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho é produto da experiência de um projeto de tempo integral em uma escola municipal de Itabirito – MG. Ele surgiu diante da necessidade de explorar os conteúdos da geometria de forma que a aprendizagem dos alunos fosse significativa. Seu público alvo foram crianças e adolescentes de 11 a 15 anos.

O foco do trabalho gira em torno de uma maior flexibilização do conteúdo, coletividade e dinâmica de grupo atrelada aos conhecimentos matemáticos e aqueles que surgem da realidade e do contexto social dos estudantes. Compreende também o ensino da matemática como atento ao aprender significativo, isto é, não mecânico e repetitivo, mas no qual o aluno participa raciocinando e compreendendo (FIORENTINI; MIORIM, 1990 apud STOPASSOLI; GAERTNER; SCHMITT, 2009).

Com o crescimento acentuado da liberdade de expressão e do favorecimento dos alunos a participação direta na dinâmica das aulas, a geração atual suscita por aulas que provoquem a construção do conhecimento, que sejam mais objetivas e não muito longas. Por essa razão, é essencial que nos desliguemos da “lógica tradicional” e despertemos em nossos alunos, através das aulas, a possibilidade de construir respostas consistentes que possam responder a muitas dúvidas suas, despertando o autoconhecimento por sucessivas repetições e experimentações.

Nesse sentido é importante que a criatividade, fundamental para a vida, presente nos grandes saltos da ciência, seja um catalisador na escola e em toda a esfera educacional, pois o ato de criar, o processo de transformação de ideias é o meio indispensável que precisamos fazer para que o dia a dia de sala de aula integre informações e proponha soluções didáticas, nos mais variados contextos.

Assim, a sociedade contemporânea oferece muitas opções aos adolescentes e jovens quanto à ideologia motivando-os a insistir em suas escolhas para obtenção de novos conhecimentos. Mediante as divergências é importante que a sala de aula não seja um “muro” entre estudantes e professores, mas sim uma ponte para troca de informações e que proponha espaços de aprendizagem, de reconstrução de conceitos através de um processo colaborativo estruturado na base do diálogo. Segundo Panizzi (2004),

[...] a escola constitui-se num espaço essencialmente educativo, cuja função principal é a de mediar o conhecimento, possibilitar ao educando o acesso e a reconstrução do saber. Essa função está imbricada inexoravelmente às relações, pois a transmissão do conhecimento se dá na interação entre pessoas. Assim, nas relações ali estabelecidas, professor/aluno, aluno/aluno, o afeto está presente. Um dos componentes essenciais para que esta relação seja significativa e represente uma parceria no processo ensino-aprendizagem, é o diálogo. (p.14)

A educação está passando por um processo de consolidação das novas práticas onde movida pelo diálogo tem capacidade de conduzir à compreensão e à construção do conhecimento diante da necessidade da partilha de informação, da descoberta, da exploração e dos debates de ideias. Um planejamento com temas bem elaborados, estrutura diversificada, definidos de forma clara, que permita o manuseio e a construção do conhecimento, são fundamentais para uma boa relação entre os envolvidos podendo gerar encantamento pela dinâmica do processo de transmissão do ensino aprendizagem.

Trabalhar com modelos flexíveis, com desafios, com projetos reais, com jogos e com informação contextualizada, equilibrando colaboração com a personalização é o caminho mais significativo hoje, mas pode ser planejado e desenvolvido de várias formas e em contextos diferentes. Podemos ensinar por problemas e projetos num modelo disciplinar e em modelos sem disciplinas; com modelos mais abertos – de construção mais participativa e processual – e com modelos mais roteirizados, preparados previamente, mas executados com flexibilidade e forte ênfase no acompanhamento do ritmo de cada aluno e do seu envolvimento também em atividades em grupo. (MORAN, 2014, p.34)

Construir conhecimento significa compreender as dimensões da realidade, captando e expressando essa totalidade de forma cada vez mais ampla e integral de forma que o diálogo entre e com os alunos permita a construção do conhecimento, o compartilhamento e a motivação. O processo de construção do conhecimento é desenvolvido quando se mostra interesse pelo o que cada aluno produz, pelas ideias que apresentam, quando é dado um feedback sobre o desempenho apontando melhoras e indicando em que e como pode melhorar em certos aspectos, através do diálogo. Panizzi (2004) afirma que:

O aluno tem a necessidade de ver o professor não somente como alguém que vai lhe transmitir conhecimentos e preocupado com as explicações sobre determinado conteúdo, mas como alguém que, comprometido com a ação que realiza, percebe o aluno como um ser importante, com ideias e sentimentos que podem ser partilhados com ele. Nesse processo de interação humana, de intercâmbio, o conhecimento estruturado do professor, sua forma de expressão mais formal, seus valores e concepções se misturam aos saberes não sistematizados e empíricos dos alunos, aos seus valores e linguagem próprios de seu ambiente cultural. (p.11)

Educar é ser movido pela curiosidade de ver algo novo, sempre que o velho lhe parecer fora de foco. O ambiente escolar bem estruturado é como o ator que privilegia o cenário, onde todos os participantes do processo ensino aprendizagem atuam. Ele

direciona o fazer, conduzindo-os a novas oportunidades, sempre na tentativa de fazer a melhor escolha para aquela finalidade. Valorizando as atividades colaborativas, o crescimento deixa de ser só vertical e passa a ser também horizontal. Segundo D'Ambrósio (1996),

[...] o comportamento, que também chamamos fazer, ou ação ou prática, e que está identificado com o presente, determina a teorização, explicações organizadas que resultam de reflexão sobre o fazer, que é o que comumente chamamos saber e que muitas vezes se chama simplesmente conhecimento (p. 19).

Um modelo ideal de educação não existe, mas a construção dele pode estar nas mãos daqueles que vivenciam essa realidade todos os dias. O recurso material é tão importante quanto o humano. A criação de condições para que a inovação aconteça, possibilitará em clima bem organizado, a oportunidade de surgimento de novas ações, sendo as mesmas desenvolvidas por todos os envolvidos. A possibilidade de mudança no mundo contemporâneo deve viabilizar novas ferramentas de trabalho, para que o mesmo seja criativo. Antunes (2006) afirma que:

É necessário o educador sentir-se incomodado com o modelo arcaico de educação tradicional e desejar seguir em busca de novos conceitos, para renovados processos de ensino e aprendizagem que acreditem na pessoa humana, no desenvolvimento da pessoa, nas potencialidades de cada aluno. Educação essa que só se faz com práticas motivadoras, libertadoras e desejos de formar seres humanos mais felizes. (ANTUNES, 2006, p. 117)

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Origami é uma forma de expressão. Quem manipula o papel abre uma porta de comunicação com o outro. Dobrar papéis valoriza o movimento das mãos, estimula articulações e estimula o cérebro. (GENOVA, 2008, p. 14)

Hoje, deve-se educar para a cidadania. Para isso, devemos proporcionar aos nossos alunos, momentos em que possam refletir e discutir sobre o papel que exercem no mundo atual, sem deixar de lado as heranças herdadas de seus antepassados. É importante que nossos alunos sejam transformadores no meio em que vivem, e por isso, trazer para sala de aula, elementos de seus vários contextos, possibilita uma autoafirmação de seus valores e identidades, que, aliados ao meio acadêmico, se transformam em uma ferramenta indispensável para uma sobrevivência mais digna e autônoma.

Vejo que o Origami na geometria é uma proposta de trabalho e estudo dentro da própria Matemática. Devemos recorrer aos seus princípios, principalmente dentro de uma sala de aula, para explorar várias possibilidades de trabalho a fim de favorecer um verdadeiro ambiente propício ao processo de ensino e aprendizagem de Matemática.

Colocar o aluno como um agente ativo nesse ambiente e processo, é deixá-lo “soltar a voz”, contando suas experiências, mostrando suas técnicas, raciocínios e habilidades, destacando seu potencial adquirido ao longo de seus anos inseridos em determinados contextos (familiar, cultural, social e escolar). Essa participação fortalece o processo de ensino e aprendizagem dentro da Matemática.

Segundo Lang (2003)

... muito do fascínio que o origami proporciona às pessoas está na sua simplicidade. Trata-se de um quadrado de papel, e eu devo transformá-lo apenas com dobraduras, sem cortes, sem colagem. Ou seja, o origami se diferencia das outras artes nesse sentido: ao trabalhar com origami, não devo adicionar, nem retirar nada. Ao contrário de artes como a pintura, por exemplo, na qual adicionamos cores à tela branca formando figuras que desejamos, ou a escultura, na qual retiramos matéria de um bloco para formar a figura que desejamos. (p. 11)

Nesse contexto, a Geometria se vincula ao campo educacional na capacidade de se obter um diálogo em diversos tipos de conhecimentos. Podemos integrar o conhecimento acadêmico, por exemplo, com o conhecimento adquirido em outros contextos, ou até mesmo interagir conhecimentos de diversas áreas acadêmicas ou não. A Geometria possibilita uma formação contínua. Devemos sempre procurar entender o que está acontecendo ao nosso redor e possivelmente, aliar isso ao processo educacional.

A Geometria oferece um vasto campo de ideias e métodos de muito valor quando se trata do desenvolvimento intelectual do aluno, do seu raciocínio lógico e da passagem da intuição e de dados concretos e experimentais para os processos de absorção e generalização. A Geometria também ativa a passagem do estágio das operações concretas para o das operações abstratas. É, portanto, tema integrador entre as diversas partes da Matemática, bem como campo fértil para o exercício de aprender a fazer e aprender a pensar. Ela desempenha papel primordial no ensino, porque a intuição, o formalismo, a abstração e a dedução constituem a sua essência (FAINGUELERNT, 1995 p.45).

A matemática vivenciada em determinados contextos poderá ser útil, se bem explorada, na formalização de conteúdos matemáticos no meio escolar. Esse caminho para explorar a trajetória de integração de conhecimentos matemáticos faz parte da proposta de se trabalhar com o Origami.

Sobre a criação do Origami, Lang (2004) afirma:

Os modelos de origami se espalharam através de publicações de suas sequências de dobraduras – um conjunto de instruções, passo a passo, de como construir um determinado modelo. As sequências de dobraduras, baseadas em um código simples, formado por linhas tracejadas e pontilhadas desenvolvido pelo grande mestre japonês Akira Yoshizawa, transcendem as barreiras de linguagem, levando a divulgação mundial desta arte. (p. 4)

Esta arte é uma tentativa de descrever e entender as formas pelas quais ideias,

chamadas pelos curiosos e que a apreciam de Origami, são compreendidas, articuladas e utilizadas por outras pessoas que não compartilham da mesma concepção de ‘matemática’. Ela tenta descrever uma receita, passo a passo, de como recriar uma determinada obra, agregando mais um diferencial à prática desta arte.

METODOLOGIA

A atividade foi oferecida a um grupo de aproximadamente 25 adolescentes, todos do turno vespertino com idades entre 11 e 15 anos. Os alunos foram orientados por mim, professor de matemática, com duração de seis encontros de 40 minutos.

Nestes encontros, durante a apresentação e proposta das atividades, procurou-se promover as etapas de dobradura, porém como havia muitos alunos foi necessário esperar o tempo de cada um, visto que nem todos os alunos caminham num mesmo ritmo. Dessa forma, por várias vezes, alguns alunos que estavam lado a lado ajudavam ao colega que estava perdido entre uma etapa e outra.

Aquino (1998) ressalta a este respeito que

A heterogeneidade característica presente em qualquer grupo humano passa a ser vista como fator imprescindível para as interações na sala de aula. Os diferentes ritmos, comportamentos, experiências, trajetórias pessoais, contextos familiares, valores e níveis de conhecimento de cada criança (e do professor) imprimem ao cotidiano escolar a possibilidade de troca de repertórios, de visões de mundo, confrontos, ajuda mútua e conseqüente ampliação das capacidades individuais (p. 63-64).

Como as etapas de dobraduras cada um fazia a sua, foi prazeroso ver o grau de satisfação dos alunos em comparar sua atividade com a do colega. Tudo isso dinamiza as aulas fazendo com que cada estudante seja um “parceiro” no dia a dia, auxiliando na ampliação do autoconhecimento. Nesse sentido, os Parâmetros Curriculares Nacionais nos diz que

É importante destacar que a Matemática deverá ser vista pelo aluno como um conhecimento que pode favorecer o desenvolvimento do seu raciocínio, de sua capacidade expressiva, de sua sensibilidade estética e de sua imaginação. (BRASIL, 2000, p. 31)

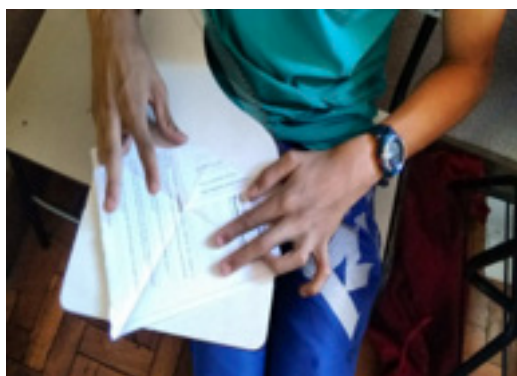


Figura 1 - Acervo Próprio



Figura 2 - Acervo Próprio

Diante de tudo isso, percebe-se que a cultura do aprender pede uma oportunidade de viver nas atividades propostas aos alunos, especialmente de matemática, promovendo trabalhos em grupo bem como exercitando a criatividade, curiosidade, espontaneidade e energia, visto que essa geração tem em comum o estímulo à colaboração, fator fundamental para o sucesso no desenvolvimento das atividades propostas mesmo sendo, algumas vezes, equação difícil de solucionar.

ETAPAS DE CONSTRUÇÃO

Este modelo de atividade permite ao aluno uma melhor fixação do conteúdo, pois ele vê na prática da construção e (re) construção os elementos necessários para a finalização da figura. O passo a passo torna a atividade dinâmica e prazerosa evitando que a produção dos módulos se torne cansativa.

Para a construção do cubo modular são necessários 8 peças de módulos triangulares e 12 peças de conexão; para o tetraedro modular são necessários 4 peças de módulos triangulares e 6 peças de conexão; para o octaedro modular são necessários 6 peças de módulo quadrangular e 12 peças de conexão e para o icosaedro modular 12 peças de módulo pentagonal e 30 peças de conexão.

Na sequência apresentamos o passo a passo de cada figura.

Origami Modular – Cubo

PEÇA DE CONEXÃO (12 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Una os vértices, dois a dois, de modo que as diagonais se cruzem formando um X.
2. Dobre apenas dois cantos opostos do papel em direção ao centro. Pegue estes dois vértices que acabarem de serem dobrados e leve-os ao centro novamente. Em seguida dobre as bordas para baixo.
3. Vire o papel e pegue um dos dois vértices e leve-o ao centro. Depois pegue as arestas que são paralelas e leve-as ao centro dobrando-as.
4. Aproveite a marca da aresta, no centro da figura, e dobre-a ao meio. Depois pegue o lado oposto ao bico da figura e dobre ao meio novamente.
5. Pegue o bico da figura e leve até o lado oposto. Depois leve o bico até o centro da figura.
6. Dobre o bico e encaixe os lados opostos.

MÓDULO TRIANGULAR (8 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Una os vértices, dois a dois, de modo que as diagonais se cruzem perpendicularmente.
2. Coloque a figura no formato de um losango e leve cada vértice em direção ao centro.

3. Em seguida abra dois destes lados e una-os simetricamente.
4. Com o bico em direção à esquerda, pegue o vértice do lado oposto e una ao centro.

Depois abra a figura e leve um dos vértices ao centro

Origami Modular – Tetraedro

PEÇA DE CONEXÃO (6 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Una os vértices, dois a dois, de modo que as diagonais se cruzem formando um X.
2. Dobre apenas dois cantos opostos do papel em direção ao centro. Pegue estes dois vértices que acabarem de serem dobrados e leve-os ao centro novamente. Em seguida dobre as bordas para baixo.
3. Vire o papel e pegue um dos dois vértices e leve-o ao centro. Depois pegue as arestas que são paralelas e leve-as ao centro dobrando-as.
4. Aproveite a marca da aresta, no centro da figura, e dobre-a ao meio. Depois pegue o lado oposto ao bico da figura e dobre ao meio novamente.
5. Pegue o bico da figura e leve até o lado oposto. Depois leve o bico até o centro da figura.

Dobre o bico e encaixe os lados opostos.

MÓDULO TRIANGULAR (4 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Dobre ao meio uma única vez.
2. Leve um vértice até o centro até formar uma reta que vai até o vértice oposto. Depois pegue este vértice oposto e leve até o centro unindo vértice com vértice.
3. Em seguida pegue o vértice direito e esquerdo e dobre naturalmente sem forçar a dobradura.
4. Abra a figura e dobre os dois vértices de cima e o vértice esquerdo da parte abaixo da figura. Depois una o vértice direito simetricamente até encontrar o outro vértice.
5. Em seguida após dividir a figura ao meio, pegue o vértice e leve até o segmento formado. Pegue esta dobradura e coloque por dentro da abertura e depois abra a figura obtendo o formato triangular.

Origami Modular – Icosaedro

PEÇA DE CONEXÃO (30 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Una os vértices, dois a dois, de modo que as diagonais se cruzem formando um X.

2. Dobre apenas dois cantos opostos do papel em direção ao centro. Pegue estes dois vértices que acabarem de serem dobrados e leve-os ao centro novamente. Em seguida dobre as bordas para baixo.
3. Vire o papel e pegue um dos dois vértices e leve-o ao centro. Depois pegue as arestas que são paralelas e leve-as ao centro dobrando-as.
4. Aproveite a marca da aresta, no centro da figura, e dobre-a ao meio. Depois pegue o lado oposto ao bico da figura e dobre ao meio novamente.
5. Pegue o bico da figura e leve até o lado oposto. Depois leve o bico até o centro da figura.

Dobre o bico e encaixe os lados opostos.

MÓDULO PENTAGONAL (12 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Dobre ao meio e no mesmo sentido escolha um dos lados e dobre ao meio novamente.
2. Vire o papel 90° , abra-o e leve o vértice inferior até o meio das duas divisões menores do papel unindo este vértice com o centro do papel.
3. Em seguida abra o papel e leve todo o lado até o vinco feito anteriormente. Depois dobre-o ao meio. Pegue o vértice inferior direito e leve-o até o meio das divisões menores do papel. Pegue a parte que sobrou e dobre no sentido contrário. Vire a figura 180° e repita o mesmo procedimento.
4. Abra a figura com a dobradura menor para baixo e dobre para dentro os quatro vértices. Depois force para dentro o meio do lado oposto e coloque por baixo da dobradura do lado esquerdo superior do papel, obtendo o módulo pentagonal.

Origami Modular – Octaedro

PEÇA DE CONEXÃO (12 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Una os vértices, dois a dois, de modo que as diagonais se cruzem formando um X.
2. Dobre apenas dois cantos opostos do papel em direção ao centro. Pegue estes dois vértices que acabarem de serem dobrados e leve-os ao centro novamente. Em seguida dobre as bordas para baixo.
3. Vire o papel e pegue um dos dois vértices e leve-o ao centro. Depois pegue as arestas que são paralelas e leve-as ao centro dobrando-as.
4. Aproveite a marca da aresta, no centro da figura, e dobre-a ao meio. Depois pegue o lado oposto ao bico da figura e dobre ao meio novamente.
5. Pegue o bico da figura e leve até o lado oposto. Depois leve o bico até o centro da figura.

Dobre o bico e encaixe os lados opostos.

MÓDULO QUADRANGULAR (6 peças)

1. Primeiro, corte o papel na forma de um quadrado. Dobre ao meio e no mesmo sentido leve as duas metades ao meio novamente, devendo ficar dividida em quatro partes paralelas com medidas iguais.
2. Depois leve os dois vértices inferiores até o meio das duas divisões menores do papel unindo cada vértice com o centro do papel.
3. Una o vértice direito simetricamente até encontrar o vértice esquerdo. Pegue o vértice da figura formada pelo bico e leve até o lado oposto. Abra a figura e dobre-a para dentro até formar uma figura que lembre um losango.
4. Marque bem o vinco. Leve uma parte do lado esquerdo até o lado direito. A parte que sobrou dobre-a e coloque para dentro. Abra a parte interna da figura obtendo o formato quadrangular.

RESULTADOS

Na sequência apresentamos os resultados de algumas atividades. Durante o processo de execução percebemos dificuldade em alguns alunos no que se refere à dobradura, visto que o objetivo de alguns era fazer rápido, concluir logo e ficar com o tempo ocioso para conversar. Diante deste pensamento, recebemos alguns trabalhos com dobraduras mal feitas o que resultou em um trabalho diferente do proposto. Assim, foi solicitado aos que tiveram esta postura repetir a atividade. Prender a atenção e estimulá-los a fazer bem feito, não foi tarefa muito fácil. Porém, foi prazeroso ver alguns dos resultados dos que assim se propuseram a fazer bem feito, a grande maioria.

Na medida em que desafiava os alunos em suas aprendizagens pelas dobraduras, observava que os conteúdos da matemática estavam sendo absorvidos de maneira significativa.

Assim, com os alunos envolvidos nas atividades foi possível trabalhar no laboratório vivo, origami modular, por meio de um projeto, sendo possível abordar vários tópicos de geometria, tais como: face, aresta, vértice, ângulos, diagonais, perímetro, área, entre outros.

O resultado da produção das figuras feitas em origami modular foi apresentado para toda a comunidade em uma Amostra do Conhecimento realizado pela referida escola, bem como na amostra da Feira de Ciências e Tecnologia do IFMG, ocasião em que o trabalho foi premiado na categoria Ensino Fundamental II.



Figura 3 - Acervo Próprio

CONCLUSÃO

Considerando a escola como um espaço em que a educação é autoconstruída no processo e o educativo surge de diferentes fontes de saber, defende-se que:

O educador não pode colocar-se na posição ingênua de quem se pretende detentor do saber; deve, antes, colocar-se na posição humilde de quem sabe que não sabe tudo, reconhecendo que o analfabeto não é um homem perdido, fora da realidade, mas alguém que tem toda uma experiência de vida e por isso também é portador de um saber. (GADOTTI, 2000, p. 86).

Este trabalho de intervenção voltou-se para o favorecimento de uma proposta de atividade que despertasse interesse e envolvimento, visto que como no tempo integral a jornada escolar dos estudantes é ampliada, não há sentido de levarmos para o contra turno a continuidade do que a grade curricular propõe.

A realização da atividade ocorreu de forma positiva. Em geral os alunos buscavam acompanhar com atenção os caminhos indicados e quando as dobraduras iam ganhando forma era motivo de satisfação. As dúvidas eram discutidas entre eles ao passo que eram impulsionadas a resolvê-las.

No decorrer de todo o processo de elaboração deste trabalho, o cuidado na escolha e desenvolvimento desta atividade proposta foi marcado pelo objetivo de promover interesse dos alunos de modo a incentivar a participação. Nesse sentido, ficou claro que essa nova geração pede uma condução nas aulas com flexibilidade, firmeza e competência dando voz para os alunos serem agentes do processo ao passo que as atividades sejam motivadoras e não sejam muito longas. Embora o projeto tenha tornado as aulas de matemática mais significativa e criativa no tempo integral, este é um trabalho que poderá ser continuado e melhorado futuramente.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, Denise Dalpiaz. **Relatos significativos de professores e alunos na educação de jovens e adultos e sua autoimagem e autoestima**. Porto Alegre, RS: PUCRS, 2006, 156 fl. (Dissertação em Educação).
- AQUINO, Júlio Groppa. **Diferenças e preconceitos na escola: alternativas teóricas e práticas**. 2. ed. São Paulo: Summus, 1998.
- BRASIL. (2000). **Parâmetros Curriculares Nacionais: Matemática (1º e 2º ciclos)**. Brasília, DF: MEC/SEF.
- D'AMBRÓSIO, Ubiratan. **Educação matemática: da teoria à prática**. Campinas, SP: Papirus, 1996, p. 17-28. Coleção Perspectivas em Educação Matemática.
- FAINGUELERNT, E.K. O Ensino de Geometria no 1º e 2º Grau. **A Educação Matemática em Revista**. SBEM, nº 4, p.45. Blumenau. 1º semestre, 1995.
- GARCIA PASTOR, C. Uma escuela común para niños diferentes. La integración escolar. 2. ed. Barcelona: EUB., 1995 IN: TORRES González, José Antonio. **Educación e diversidad: bases didáticas e organizativas**. Porto Alegre: Artmed, 2002.
- GARRIDO, Elsa. Sala de aula: Espaço de construção do conhecimento para o aluno e de pesquisa e desenvolvimento profissional para o professor. In: CASTRO, Amélia Domingues de; CARVALHO, Anna Maria Pessoa de (org.). **Ensinar a ensinar: Didática para a escola fundamental e médio**. São Paulo: Pioneira, Thomson Learning, 2002.
- GENOVA, C. **Origami, contos e encantos**. São Paulo: Escrituras Editora, 2008.
- LANG, R. J. Origami design secrets: mathematical methods for na ancient art.: A. K. Peters, 2003, viii, 585 p.: col. III.
- MASSETTO, Marcos T. Didática: **A aula como centro**. São Paulo: FTD, 1997.
- MORAN, José. **Novos modelos de sala de aula**. Revista Educatrix, nº 7, Editora Moderna. p. 33-37. 2014.
- PANIZZI, C. A. F. L. As relações afetividade-aprendizagem no cotidiano da sala de aula: enfocando situações de conflito. In: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PÓS- GRADUAÇÃO EM EDUCAÇÃO, 27., Caxambu. **Anais...** Caxambu: ANPÊD, 2004.

O ENSINO DE MATEMÁTICA NA EJA: A FORMAÇÃO DE PROFESSORES E AS PRÁTICAS

Janaina da Conceição Martins Silva

Universidade do Estado de Minas Gerais,
Departamento de Ciências Humanas
Ibirité- Minas Gerais

Cibele Paula Silva

Prefeitura Municipal de Contagem- Contagem –
Minas Gerais

Marta Aparecida Quintiliano Rabelo

E.E. Juscelino Kubitschek de Oliveira- Ibirité-
Minas Gerais

Vânia Lúcia Rodrigues

RESUMO: Tendo em vista a importância da Matemática na vida das pessoas, a presente pesquisa - com o tema: “O ensino de Matemática na educação de jovens e adultos: a formação do professor e as práticas docentes nesse contexto” - foi realizada com a intenção de conhecer caminhos por onde passam os educadores e, conseqüentemente, os alunos no processo de ensino-aprendizagem da Matemática na Educação de Jovens e Adultos (EJA). A EJA é uma modalidade de ensino da educação básica que atende jovens, adultos e idosos que não concluíram seus estudos no tempo regular. O objetivo principal foi identificar as práticas e os desafios que os professores encontram para ministrar o conteúdo de Matemática indicado na proposta curricular para a Educação de Jovens e Adultos no 1º

segmento. O presente estudo permitiu concluir que a Matemática e o modo como ela é tratada contribuem para despertar nos alunos da EJA o interesse por um conhecimento que os leve a encarar sua realidade de forma mais consciente, independente e crítica. E os leva ao encontro das questões práticas que são inerentes à sociedade moderna, integrando-se na sua vida e tornando-se natural, de maneira que conduza à transformação de sua realidade, não se limitando apenas a si próprios, mas se estendendo à sua volta. Portanto, na EJA, a postura docente e o engajamento em favor de uma formação complementar que contemple a especificidade dos sujeitos repercutem na forma como a EJA está sendo concebida e efetivada.

PALAVRAS-CHAVE: Educação de Jovens e Adultos. Ensino de Matemática. Formação de professores.

THE TEACHING OF MATHEMATICS IN THE EJA: TEACHER TRAINING AND BEST PRACTICES

ABSTRACT: Considering the importance of Mathematics in people's lives, the present research - with the theme: "The teaching of Mathematics in the education of young people and adults: teacher training and teaching practices in this context" - was carried out with the intention of to know the ways in which the educators and, consequently, the students in

the teaching-learning process of Mathematics in the Education of Young and Adults (EJA) go. The EJA is a modality of basic education teaching that attends to young people, adults and old people who did not finish their studies in the regular time. The main objective was to identify the practices and challenges that teachers encounter in order to deliver the Mathematics content indicated in the curricular proposal for Youth and Adult Education in the 1st segment. The present study allowed to conclude that Mathematics and the way it is treated contribute to awaken in students of the EJA the interest in a knowledge that leads them to face their reality in a more conscious, independent and critical way. And it leads them to encounter the practical questions that are inherent in modern society, integrating into their life and becoming natural, in a way that leads to the transformation of their reality, not limited only to themselves, but extending to their return. Therefore, in the EJA, the teaching position and the engagement in favor of a complementary formation that contemplates the specificity of the subjects have repercussions in the way the EJA is being conceived and carried out.

KEYWORDS: Youth and Adult Education. Mathematics Teaching. Teacher training.

INTRODUÇÃO

Todas as pessoas, em particular os jovens, adultos e idosos, em seu cotidiano precisam lidar com números, cálculos, situações que envolvem medir, raciocinar, bem como interpretar, resolver problemas e representá-los no papel, conforme a necessidade que se apresenta ao longo de sua vida. Portanto, aprender Matemática é uma necessidade e direito de todas as pessoas, logo, torna-se fundamental na Educação de Jovens e Adultos (EJA). A EJA é uma modalidade de ensino da educação básica que atende jovens, adultos e idosos que não concluíram seus estudos no tempo regular. Ela é ofertada, geralmente em horário noturno, visando abranger uma demanda de alunos que trabalham e buscam capacitação para esse mercado, bem como melhoria de vida e acesso aos bens materiais e culturais produzidos pela sociedade e a garantia do seu direito de educacional ao longo da vida.

Esta pesquisa teve como objetivo principal identificar as práticas e os desafios que os professores encontram para ministrar o conteúdo de Matemática indicado na Proposta Curricular para a Educação de Jovens e Adultos no 1º segmento (BRASIL, 2001), bem como as finalidades de: verificar quais estratégias pedagógicas o professor utiliza nas suas aulas para que o aluno possa atingir seus objetivos de aprendizagem; compreender como a formação específica de professores para a EJA reflete no cotidiano das aulas de Matemática; e conhecer a trajetória da EJA no Brasil, identificando os sujeitos que a ela pertencem.

Para enriquecer o trabalho, realizou-se pesquisa de campo no âmbito da EJA em uma escola municipal de Belo Horizonte que oferece a EJA 1º Segmento.

FORMAÇÃO DOCENTE E A EJA

Falar sobre formação de professor da EJA significa lembrar vivências e desbravar o universo docente, entender e até desmitificar questões significantes que a profissão reserva, em qualquer campo em que ela atua. Permite também refletir sobre como é importante ter a empatia necessária e como almejamos ser lembrados ao impactar no futuro dos alunos, cujo profissional docente assume o importante papel de aliado na aquisição de conhecimentos que possibilitarão ao aluno mais amplas condições de sobreviver e participar ativamente, exercendo seus direitos e deveres de forma autônoma, crítica, inteligente e transformadora nessa sociedade tecnológica, globalizada e largamente competitiva.

Devido a toda a especificidade envolvida e a condição de não crianças dos estudantes, essa modalidade exige dos professores uma formação específica continuada que lhes dê a capacidade de selecionar conteúdo, usar procedimentos e criar alternativas que possibilitem mais compreensão da realidade dos alunos e uma prática pedagógica voltada de forma mais adequada a eles e ao cenário social e político em que estão inseridos. Segundo Soares e Pedroso (2016), “ser educador exige postura aberta e dialógica, de comunhão em relação ao âmbito no qual cada educando está inserido e aos valores que traz consigo”.

A formação de professores para atuar na EJA ganhou notoriedade a partir das conquistas que ocorreram ao longo dos anos no que diz respeito às políticas que vigoram para a modalidade (SOARES; PEDROSO, 2016). Atualmente, a própria legislação expressa a demanda de uma formação específica para o professor de EJA, como demonstram Soares e Pedroso (2016, p. 255):

No campo legal, a LDB 5.692/1971 dedicou um capítulo exclusivamente ao ensino supletivo e às demandas na formação do educador, considerando-se as especificidades do trabalho com esse público. Também a nova LDB, Lei 9.394/96, enfatiza a necessidade de uma preparação adequada ao educador de jovens e adultos. As Diretrizes Curriculares Nacionais (DCN) para a EJA, regulamentadas por meio do Parecer 11/2000 e aprovadas na Câmara de Educação Básica (CEB) do Conselho Nacional de Educação (CNE), também propõem um importante movimento no que se refere à formação do educador desse campo de ação educativa, ao destacar as especificidades exigidas desse profissional.

De acordo com Soares e Pedroso (2016), “outro aspecto importante a ser destacado em relação à formação de educadores de jovens e adultos é a inexistência de parâmetros oficiais que possam delinear o perfil desse profissional”. Além da questão da formação de um perfil profissional do professor da EJA, há poucas opções de base teórica em que fundamentar a ação educativa no âmbito da EJA, sendo deixado somente a cargo do professor que já atua em outras instâncias educativas uma preocupação a mais em adaptar os conteúdos e métodos da disciplina ao seu público.

Os professores que atuam na EJA geralmente são selecionados na própria

escola onde os mesmos já atuam no ensino básico, sendo que não há exigência de especificidade para trabalhar na EJA. No que diz respeito ao ensino de Matemática, é exigido apenas que o profissional domine os conteúdos a serem “transmitidos”, o que compromete a qualidade do ensino. Fonseca (2007, p. 57) adverte:

É a intimidade com o conhecimento matemático que o proverá de recursos para que tal proposição, negociação e desempenho sejam um reflexo da perspectiva ética e política pela qual ele se assume como educador matemático de jovens e adultos.

Faz-se necessário então que o educador entenda não só do público a quem vai atender, mas que também entenda da matéria que vai lecionar, pois assim ele trabalha com mais possibilidades de desenvolver a qualidade no seu trabalho e a aptidão para associar sua matéria à realidade dos alunos. Com isso, desempenha um papel mais amplo de articulação em relação aos conhecimentos a serem construídos junto com eles.

O ENSINO DE MATEMÁTICA NA EJA

O ensino da Matemática na EJA pressupõe associação com as estratégias que os alunos já trazem do seu cotidiano, em que lidam com os números e variados tipos de cálculos matemáticos, com a possibilidade de operá-los de forma sistematizada. Isso pode ser de uma importância e necessidade fundamentais para os alunos, que podem vivenciar no cotidiano e nas aulas um ensino que lhes imprima a vontade prazerosa de compreender e aplicar a Matemática. Fonseca (2007, p. 25) realça:

[...] a natureza do conhecimento Matemático, ao prover o próprio sujeito de Matemática de estratégias de organização e controle de variáveis e resultados, pode proporcionar experiências de significação passíveis de serem não apenas vivenciadas, mas também apreciadas pelo aprendiz.

Portanto, o papel da Matemática é subsidiar o aluno e capacitá-lo a organizar e selecionar meios de aplicar esses conhecimentos de forma mais prática e rápida, de maneira otimizada, menos mecanizada e que ele possa associar os conhecimentos que já possui com os novos saberes matemáticos a serem construídos na escola, que refletirão no seu cotidiano e na forma como ele se relaciona na sociedade.

A educação de jovens, adultos e idosos difere da educação infantil e juvenil, tendo em vista que a visão de mundo desses sujeitos, os objetivos, o modo de aprender e ensinar são outros, bem como sua participação política e sua convivência na sociedade. As perspectivas, anseios e necessidades são demandas específicas para o público da EJA, os quais também têm demandas de aprendizagem diferenciadas e entre eles próprios apresentam ampla diversidade sociocultural, de saberes, experiências e valores e também a diversidade de faixas etárias e das relações que se estabelecem

cotidianamente no âmbito escolar.

Pensar em todas as questões que envolvem o cotidiano desses alunos e ter a sensibilidade de promover um ensino que lhes permita exercer sua cidadania com segurança, autonomia e liberdade constituem um grande desafio e um compromisso (que são inerentes à profissão docente, independentemente da modalidade) que devem impulsionar o professor a aprimorar e flexibilizar suas práticas e a conhecer a pluralidade e especificidade social e cultural dos alunos para assegurar um ensino realmente significativo:

Isso implica uma disposição para a reflexão e para a consideração dessas especificidades no delicado exercício de abandono e de criação, de reordenação e de (re)significação das práticas pedagógicas da EJA, mormente aquelas que se integram ao conjunto de esforços de ensino-aprendizagem da Matemática e de reflexão e proposição de alternativas, a que temos chamado Educação Matemática (FONSECA, 2007, p. 32).

Sendo assim, torna-se essencial que os alunos vivenciem a Matemática como algo natural e corriqueiro, logo, destituído de grandes formulações e regras, como parte integrante de sua vida cotidiana. Afinal, esses sujeitos enfrentam em sua rotina, tanto em casa quanto no trabalho, momentos que exigem cada vez mais o uso de saberes matemáticos, entre outros.

TECENDO LEITURAS DO ENSINO DE MATEMÁTICA: ANÁLISE DA PESQUISA

Nesta pesquisa foi desenvolvido um trabalho de campo que consistiu na observação de uma turma da modalidade EJA 1º segmento, numa escola da rede municipal de Belo Horizonte. No primeiro encontro em contato direto com os sujeitos, pôde-se vivenciar, de certa forma, um pouco das expectativas, necessidades e anseios que estão presentes no âmbito da EJA. Segundo o coordenador, a prefeitura de BH não lota servidores no horário noturno, ou seja, os concursados não tomam posse no turno da noite. Então, os professores que trabalham nesse horário são aqueles que entram no horário diurno e que são selecionados dentro da própria escola para que assumam disciplinas nas salas de EJA, independentemente da sua formação. Esses professores são selecionados conforme o seu perfil e disponibilidade para dobra, pois ele não pode optar por abandonar o diurno e trabalhar só à noite.

Os professores da EJA primeiro segmento dessa escola são escolhidos levando em consideração a sua experiência com adultos, a sua forma de trabalhar, o tipo de abordagem que esses professores têm com os alunos, sendo priorizados os que conseguem estabelecer um diálogo com os adultos que valorize a afetividade e a atenção às necessidades desses alunos. Enfim, tudo isso como estratégia para diminuir a evasão e conseguir garantir o funcionamento da modalidade com uma aprendizagem significativa para os sujeitos.

Durante 30 dias de pesquisa realizaram também observações das aulas da EJA de alfabetização em uma turma que tem duas professoras que dividem as disciplinas e conteúdo a serem ministrados. Essa turma é composta de 30 alunos, com frequência em dias alternados e idades que variam dos 16 aos 76 anos, sendo que 60% são pessoas com mais de 60 anos, 25% entre 30 e 59 anos e 15% de 16 até 29 anos, segundo informação de uma das professoras.

As aulas de Matemática observadas foram realizadas no laboratório de informática. As atividades desenvolvidas pelos alunos foram jogos infantis matemáticos, com vários níveis de conhecimentos, que vão desde os elementares, como o reconhecimento de números, até as operações fundamentais de adição, subtração, multiplicação e divisão. Nessas atividades os alunos têm autonomia para escolher os jogos de acordo com seus conhecimentos. A professora de Matemática não permanece no laboratório durante a aula e os alunos são acompanhados pelo monitor de informática, que os orienta quanto à utilização dos programas.

Fonseca (2007, p. 35) esclarece:

Na Educação Matemática que se realiza no âmbito dos projetos de *alfabetização* de adultos, o risco de uma inadequação identificada com a infantilização das estratégias de ensino e, entre elas, das atividades propostas aos alunos advém de uma transposição pouco cuidadosa de procedimentos concebidos no trabalho com crianças com idades inferiores a sete anos para o ensino de Matemática no contexto da EJA.

As afirmativas de Fonseca (2007) quanto ao trabalho na EJA foram confirmadas em contato direto com a turma, em que foram verificadas aulas em que se utilizam atividades e linguagens infantis, o que as torna pouco atraentes e inadequadas para o alunado da EJA. Fonseca (2007) mostra que mesmo os alunos infantis já chegam às escolas com um conhecimento de Matemática advindo do seu contato social com situações que envolvem números e suas representações. Na EJA esse contato é ainda mais amplo e efetivo. Sendo assim, a infantilização do ensino de Matemática na EJA prejudica o envolvimento dos estudantes na realização dessas atividades, diminuindo também a disposição deles em se manterem engajados nas aulas, garantindo um aprendizado significativo.

Segundo relato da professora, os alunos encontram dificuldades em transformar o conhecimento de Matemática adquirido em sua vida social em conhecimento sistematizado ou escolarizado. Ela relatou que a turma tem dificuldade de raciocínio lógico matemático e de concentração e para assimilar os conhecimentos constituídos da prática escolar, mesmo que trabalhem com simulações de situações reais, pois eles não conseguem associar os novos saberes aos da prática que já possuem, nem mesmo são capazes de registrá-los.

Ao realizar uma atividade envolvendo conhecimento monetário, a professora verificou que os alunos não conseguiram abstrair as operações de adição e subtração.

Nessa atividade utilizou-se dinheiro de brinquedo e simularam-se situações de compra e venda, devendo os alunos efetuar pagamentos, receber o troco e conferi-lo. No entanto, segundo ela, eles hesitaram e não conseguiram dar conta de realizar essas operações mentalmente e devolver o troco corretamente, bem como registrá-las no papel. Essa situação deixou-a muito preocupada sem entender o porquê dessa dificuldade enfrentada pelos alunos, já que os mesmos trazem esse conhecimento da sua prática diária. Tentando superar esse problema, ela utiliza como estratégia a mudança de atividades constantemente que, na sua opinião, auxilia os alunos no processo de aprendizagem. Isso porque eles não utilizam tanto a imaginação como as crianças, trabalhando melhor com o concreto. E essa variação nos estilos de atividades permite mais acesso dos alunos a várias formas de aprender, sendo que cada um aprende à sua maneira.

Conforme a professora e confirmado durante a pesquisa, a maioria das aulas está voltada para o ensino da Língua Portuguesa, visando à alfabetização, sendo que o conteúdo de Matemática ensinado no primeiro segmento é essencialmente o básico, explorando apenas o conhecimento numérico e as operações de adição e subtração, raramente preocupando-se com a multiplicação e divisão.

Nas experiências vividas com os alunos da EJA e a Matemática, pode-se inferir a relevância do conhecimento matemático para eles, já que muitos deles precisam deste no seu cotidiano prático. Nas interações e nas conversas com os alunos fica explícito seu interesse pela ampliação dos conhecimentos de Matemática e até de outras áreas como Ciências, Geografia, Artes, entre outros. Dessas interações se extraíram exemplos que confirmam essas afirmações, os quais serão expostos a seguir como forma de ilustrar as vivências que se deram no âmbito da escola, em observações que procuraram desvelar a presença da Matemática na escola e na vida dos alunos.

O primeiro relato é da aluna aqui denominada Maria, que vende bombons durante o período das aulas. A todo o momento alunos compram bombons, alguns efetuam o pagamento à vista, outros pedem para pagar depois, outros pagam o que estão devendo e compram mais para pagamento posterior. Questionada sobre quais são as estratégias utilizadas por ela para se lembrar dos valores que tem a receber, uma vez que foi percebido que ela não anotava, a mesma afirmou que guardava “na cabeça” e que no começo se confundia muito, esquecendo e levando prejuízo, mas que agora já se acostumou e consegue guardar tudo, além de contar com a honestidade dos clientes. Nesse exemplo percebe-se que o conhecimento matemático, especialmente para essa aluna, faria muita diferença em sua vida, levando em consideração que desde a confecção dos bombons a mesma se depara constantemente com a necessidade de manejar saberes matemáticos.

No segundo relato, com a aluna, aqui com nome fictício de Ana, uma nova situação na qual mais uma vez detectou-se a relevância da matemática. Desempregada, ela vende amendoins na escola. No primeiro dia, ela ofereceu a uma das pesquisadoras

para experimentar. Isso demonstra que ela entende de estratégias de venda, uma vez que investiu um de seus doces na propaganda do negócio, sabendo que não tomaria prejuízo por isso. No dia seguinte, a pesquisadora que havia experimentado comprou três unidades, que custaram R\$ 1.00 cada, e lhe entregou R\$ 5.00, pedindo para que ela cobrasse a compra efetuada mais um doce comprado no dia anterior. A aluna respondeu que a do dia anterior era um brinde e que só cobraria as três unidades. Fazendo os cálculos mentalmente, voltou troco de R\$ 1.00. A pesquisadora não questionou o troco dado e aguardou para ver se a mesma perceberia o equívoco no cálculo efetuado. Depois de algum tempo, após afastar-se da pesquisadora, a aluna retornou e entregou mais R\$ 1.00 de troco, dizendo que o doce do dia anterior era um brinde. Essa aluna, mesmo que não consiga resolver a operação na hora, reflete sobre sua prática, de forma que consegue lidar com suas vendas e estratégias de negócios, bem como com o cálculo de lucro e investimentos, e decidir sobre o preço do produto. Enfim, ela lida diariamente com cálculos mentais e evidencia as técnicas de registro matemático poderiam contribuir para a praticidade que esse saber sistematizado conferiria ao seu trabalho.

No terceiro relato, no laboratório de informática, o aluno João realizava adições utilizando um programa infantil para cálculos matemáticos. As pesquisadoras perceberam que o mesmo acertava todas as respostas e o questionaram sobre como chegava ao resultado, ao que este respondeu que discretamente contava nos dedos. E de forma quase imperceptível, ele rapidamente calculava contando e dava a resposta pedida pelo programa.

Percebe-se que nenhum desses alunos consegue realizar a sistematização dos cálculos efetuados mentalmente e que esse procedimento se faz necessário em suas vidas, seja para saber quanto voltar de troco, quanto e quem está devendo, bem como para anotar as quantidades de materiais necessários para uma obra ou para atender clientes que desejam os registros das operações. Percebe-se que, além da utilidade prática que a Matemática fornece para o cotidiano de pessoas trabalhadoras, existe, não menos importante, a dimensão cultural, social e formativa de consciência e de autonomia por parte dos sujeitos, nas quais está imbuído o ensino de Matemática na EJA. (FONSECA, 2009).

Constatou-se, em todos os relatos, como é indispensável a promoção do contato sistematizado do aluno com a Matemática, tendo em vista a presença e a necessidade da mesma em diversas situações e dimensões da vida das pessoas.

Apesar do prazer e da satisfação percebidos na conversa com os alunos, foram encontrados também fatores de desânimo e descontentamento por parte deles, embora eles prefiram não explicitar os pontos negativos. Contudo, eles precisam vencer vários obstáculos e seguir em frente, pois dependem disso para conseguir atingir seus objetivos, o que torna ainda maior o senso de responsabilidade e compromisso relativos ao trabalho na EJA. Fonseca (2007, p. 37) atesta que:

Especialmente os alfabetizandos e alfabetizadas, em geral pessoas adultas, quando não introjetam completamente as representações que lhes atribuem os professores, a escola, o sistema ou a sociedade, tendem a não formular explicitamente seu desconforto ou constrangimento diante de tais ações pedagógicas (nesse aspecto, numa atitude bastante diferenciada da assumida por adolescentes e mesmo por jovens), mas se deixam invadir pelo desinteresse e pelo desânimo, alimentado, principalmente, pela impossibilidade de conferir sentido àquilo que se veem obrigados a realizar.

Não é raro que ao chegar à escola os alunos da EJA se encontrem desmotivados, cansados ou até descontentes. Além de tudo, sofrem com o fracasso escolar, muitos estão desempregados ou, quando têm emprego, não têm tempo para dedicar-se aos estudos. E muitas vezes o pouco uso e a forma como a Matemática vem sendo abordada pode não contribuir para a adequada formação, que permita ao sujeito usufruir de forma correta, realmente útil e eficiente no seu dia a dia. Especialmente no caso da Educação de Jovens e Adultos, o ensinamento tanto de Língua Portuguesa quanto de Matemática, sem mencionar as outras disciplinas, pode se apresentar cansativo e pouco atrativo para os estudantes, o que torna essas matérias ainda mais difíceis, ameaçadoras e, portanto, desestimulantes, tanto para o professor quanto para os alunos. Essas dificuldades aparecem em lugar de destaque no ensino de Matemática e causam distanciamento, temor e rejeição dos alunos em relação a essa disciplina que lhes parece tão difícil, podendo, inclusive, ser fator determinante para a evasão escolar.

Tendo em vista que a Matemática é vista pelos alunos como uma disciplina de difícil entendimento e aprendizado, muitas práticas pedagógicas reforçam esse paradigma quando deixam de trabalhar a matéria. A dificuldade encontrada pelos alunos deveria surtir o efeito contrário, servindo de impulsionador para se trabalhar mais Matemática e não menos, uma vez que demanda mais trabalho onde há real necessidade. Se a disposição em solucionar esse problema fosse concretizada a escola se tornaria mais atenta a valorizar o ensino, utilizando os próprios saberes que os alunos apresentam e, assim, seria possível construir novas maneiras de se encarar a Matemática cotidiana.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As pesquisas realizadas no âmbito deste trabalho fomentaram reflexões a respeito da EJA, como ela se constitui e como se efetiva em nosso país. Permitiram, ainda, um vislumbre do ensino de Matemática que acontece nesse contexto e de como a formação de professores reflete no cotidiano da EJA. Essas pesquisas proporcionaram também conhecimento sobre a especificidade dos sujeitos da EJA, o que influenciou na construção do perfil e nas pretensões profissionais das pesquisadoras, servindo de norteador para a tomada de decisões que refletem o desejo de garantia de melhoria da EJA ou pelo menos de que ela possa verdadeiramente oferecer uma educação de

qualidade e de direito ao longo da vida das pessoas.

O trabalho em campo possibilitou conhecer uma realidade que gerou vários questionamentos, inquietações e reflexões sobre tudo que envolve o cotidiano das pessoas que estão presentes na EJA, seus conflitos, suas alegrias, seus sonhos e as relações que perpassam a sala de aula e o ambiente escolar como um todo. Percebeu-se como é fundamental a busca pela melhoria da disposição das pessoas que compõem a EJA na luta por políticas públicas que cuidem dessa modalidade que é tão importante socialmente, na motivação dos profissionais com a ampliação da oferta de cursos de especialização e na efetiva conscientização da conquista dos direitos das pessoas.

Nessa conclusão expressa-se a consolidação do entendimento de que a EJA é o lugar onde há uma grande riqueza na constante troca de aprendizagens entre alunos e professores e onde o professor é sempre agraciado pelos diversos saberes e experiências dos alunos, o que torna o seu trabalho ainda mais gratificante e prazeroso. A visão sobre EJA aqui se diferencia, como se ela passasse a ser não mais apenas uma modalidade de ensino da educação básica, mas uma condição de ser lugar, este que se faz na constituição de significados particulares e nas relações que são ali estabelecidas.

Ao apresentar a possibilidade da educação de jovens e adultos como ação política e emancipatória na qual é construído o conhecimento por meio do diálogo e das trocas realizadas na dinâmica escolar da EJA, percebeu-se que um ensino matemático de qualidade é um ponto decisivo para que o aluno seja atendido na sua perspectiva integral de se formar para a sociedade. É evidentemente necessária a preocupação de que a educação extrapole os muros da escola no sentido de refletir de forma benéfica na formação dos cidadãos e nas suas ações em sociedade.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Educação e Cultura. **Educação para jovens e adultos Ensino Fundamental: Proposta curricular - 1º segmento** São Paulo: Ação Educativa. 239 p.; Brasília: MEC, 2001, p. 101. Disponível em: <portal.mec.gov.br/.../eja/propostacurricular/primeirosegmento/propostacurricular.pdf>. Acesso em: 22/05/2017.

FONSECA, Maria da Conceição Ferreira Reis. Conceitos de numeramento e relações com o letramento. *In*: LOPES, Celi Espasandin. **Educação Matemática, Leitura e Escrita: armadilhas, utopias e realidades**. Campinas, SP. Mercado de Letras, 2009, p. 47-61.

FONSECA, Maria da Conceição Ferreira Reis. **Educação matemática de jovens e adultos: especificidades, desafios e contribuições**. 2 ed., Belo Horizonte: Autêntica, 2007. 120 p.

SOARES, Leôncio José Gomes; PEDROSO, Ana Paula Ferreira. Formação de educadores na Educação de Jovens E Adultos (EJA): alinhando contextos e tecendo possibilidades. **Educação em Revista**, v. 32, n. 4, Belo Horizonte, 2016, p. 251-268. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0102-46982016000400251&script=sci_abstract&tIng=pt. Acesso em: 23-10-17.

PROPORÇÕES ENTRE PRODUTOS EXPONENCIAIS

Guilherme Cavichiolo Moreira Barbosa

Bom Jesus Centro

Curitiba – Paraná

RESUMO: Através do empirismo foi possível a descoberta de diversas propriedades matemáticas que hoje fazem parte do currículo escolar básico brasileiro, como as progressões geométricas e a própria potenciação. No entanto, muitos alunos sentem dificuldade em compreender esses objetos de estudo, principalmente aqueles na faixa de 7 a 11 anos - período comum de desenvolvimento das competências intelectuais operatórias concretas em crianças, segundo estudos do psicólogo suíço Jean Piaget. Nesse viés, este projeto objetiva a descoberta da proporção entre produtos de operações exponenciais a fim de complementar as didáticas de ensino das instituições escolares brasileiras. Uma vez estudadas, as proporções exponenciais poderão servir de ferramenta de aprendizado aos jovens que sentem mais dificuldade nos conteúdos de matemática, atuando justamente na idade em que eles desenvolvem noções de proporcionalidade.

Revisões futuras deste trabalho tenderão a revelar mais propriedades ainda da proporção exponencial. Estudo retomado e relatado no curto período de um ano, há muito ainda o

que analisar sobre as possíveis vertentes e aplicações do conteúdo inserido neste relatório. Com o suporte de estudos da Teoria dos Números desde a Era Clássica da história da humanidade, novas visões e análises antes não relatadas poderão ser descobertas com as proporções trabalhadas ao longo deste projeto. Por fim, espera-se que este projeto auxilia tanto na evolução de estudos matemáticos quanto na evolução de estudos pedagógicos.

PALAVRAS-CHAVE: Potenciação; Proporção; Padrão.

PROPORTION BETWEEN EXPONENTIAL NUMBERS

ABSTRACT: Through empiricism, it was possible to discover several mathematical properties that are now part of the basic Brazilian school curriculum, such as geometric progressions and exponentiation itself. However, many students find it difficult to understand these subjects, especially those who are in the 7 to 11 years range - a common period of development of concrete-operational intellectual competences in children, according to studies by the swiss psychologist Jean Piaget. In this bias, this project aims to discover the proportion between products of exponential operations in order to supplement the didactics of teaching of the Brazilian school institutions. Once studied, exponential proportions can serve as a learning

tool for young people who have difficulty in mathematics subjects, taking effect at just the age they are developing notions of proportionality.

Future reviews of this work will tend to reveal even more properties of the exponential proportion. Study resumed and reported in a short period of one year, there is still much to analyze about the possible strands and applications of the content inserted in this project. With the support of Number Theory studies since the Classical Era, new views and analysis previously unreported can be discovered with the proportions worked out throughout this project. Finally, it is expected that this project assists both in the evolution of mathematical studies as in the evolution of pedagogical studies.

KEYWORDS: Exponential; Proportion; Pattern.

1 | INTRODUÇÃO

Com inspiração na descrição do terceiro estágio do desenvolvimento cognitivo do psicólogo suíço Jean Piaget, o período Operatório-Concreto, objetiva-se neste projeto analisar padrões e comportamentos exponenciais. Afim de procurar meios algébricos e visuais que facilitem a compreensão de potenciações e agreguem mais conhecimento para estudantes no ensino médio, análises de fenômenos, construções de enunciados e leis gerais tornam-se bastante relevantes.

Uma vez poucos os indícios visuais de crescimento proporcional entre produtos exponenciais – já que a diferença entres dois produtos exponenciais consecutivos e de mesma ordem são, em maioria, numericamente diferentes entre si – demonstrações que provem que o crescimento entre produtos exponenciais é proporcional facilitariam a compreensão e abstração das propriedades por parte dos alunos. As novas didáticas geradas a partir desse estudo matemático podem ser capazes de melhorar o desempenho individual dos estudantes, além de estender seu entendimento acerca do conteúdo abordado.

2 | REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Progressão Aritmética

Estudo matemático cujos documentos mais antigos conhecidos incluem o Papiro Rhind – compilado de 85 exercícios de matemáticos elaborados e resolvidos por um escriba egípcio – as progressões aritméticas (P.A.) formam um conjunto de eventos numéricos que são bastante usados para o reconhecimento e definição de padrões e proporções.

A lei universal que define um enunciado matemático como uma progressão aritmética é:

$$A_n + r = A_{(n+1)}$$

em que “ A_n ” é um termo qualquer de um conjunto numérico, “ A_{n+1} ”, o termo

consecutivo a esse, “n”, a posição relativa do termo “A” no conjunto e “r”, um valor numérico em comum entre as diferenças de termos consecutivos. Uma vez que essas condições podem ser estabelecidas em um enunciado matemático, dá-se a classificação de Progressão Aritmética. Seguindo essa construção, definiu-se que:

$$A_n = A_1 + (n - 1)r$$

Em consequência desses fenômenos estabelecidos, uma nova propriedade da Progressão Aritmética pode ser notada e estabelecida pelo matemático Carl Friedrich Gauss, aos seus 10 anos de vida. O garoto percebeu, em um castigo de classe, que as somas de termos equidistantes de uma mesma P.A. são iguais. A partir dessa observação, é construída a fórmula da soma de progressões aritméticas:

$$\Sigma = \frac{n(A_1 + A_n)}{2}$$

2.1.1 Progressões Aritméticas de segunda ou maior ordem

Progressões aritméticas podem ser encontradas também entre o intervalo de sequências numéricas sem uma razão aparente entre seus termos. Ao montar um segundo conjunto com a diferença entre os termos de uma sequência numérica qualquer, há uma chance de ser encontrada progressão entre os valores desse novo conjunto. Ao conjunto que originou a P.A. é dado o nome de Progressão Aritmética de Segunda Ordem. Os termos de uma P.A. encontrada a partir desse processo são definidos pela diferença entre os termos consecutivos da progressão aritmética de segunda ordem ($A_n = B_{(n+1)} - B_n$). Nessa linha de raciocínio, progressões de terceira ou maiores ordens também existem. Ao realizar a subtração entre números consecutivos de um conjunto múltiplas vezes, podem ser gerados terceiras, quartas e mais sequências numéricas, sendo alguma dessas, possivelmente, uma P.A. de primeira ordem.

Ainda que as progressões de segunda ou maior ordem não apresentem uma razão constante entre seus termos, as progressões aritméticas de primeira ordem encontradas entre os intervalos de seus termos apresentarão. Pode-se também notar que a P.A. de primeira ordem possuirá termos a menos em seu conjunto que a P.A. de segunda ou maior ordem devido à continuidade numérica obrigatória entre os termos usados para o cálculo de diferença.

2.2 Estágios do desenvolvimento cognitivo de Jean Piaget

O renomado psicólogo suíço Jean William Fritz Piaget publicou várias de suas pesquisas durante sua vida profissional e muito ajudou na compreensão do aprendizado, aprimorando e restabelecendo diversos conceitos antes aceitos pela área educacional. Analisando prioritariamente o desenvolvimento intelectual e moral

de crianças, Piaget desenvolveu teorias que explicam o processo de aprendizado e desenvolvimento cognitivo infantil. Não há dúvidas quanto ao avanço que suas análises de surtiram na psicologia educacional.

Os estudos que Jean Piaget apresentou em sua obra “A linguagem e o pensamento da criança” mostraram que adultos e crianças possuem maneiras diferentes de pensar e motivos diferentes para falar. Enquanto um adulto se comunica com as pessoas ao seu redor para transmitir informações, sensações e seu ponto de vista ao mundo, uma criança não possui noções de empatia, não tendo o porquê de uma criança almejar essas mesmas finalidades ao se comunicar.

A psicologia deve muito a Jean Piaget. Não é exagero dizer-se que ele revolucionou o estudo da linguagem e do pensamento infantis, pois desenvolveu o método clínico de investigação das ideias das crianças que posteriormente tem sido generalizadamente utilizado. Foi o primeiro a estudar sistematicamente a percepção e a lógica infantis; além disso, trouxe ao seu objeto de estudo uma nova abordagem de amplitude e arrojo invulgares. Em lugar de enumerar as deficiências do raciocínio infantil quando comparado com o dos adultos, Piaget centrou a atenção nas características distintivas do pensamento das crianças, quer dizer, centrou o estudo mais sobre o que as crianças têm do que sobre o que lhes falta. Por esta abordagem positiva demonstrou que a diferença entre o pensamento das crianças e dos adultos era mais qualitativa do que quantitativa. (Vygotsky, “Pensamento e linguagem” p.15, 1934)

Incluindo nessa categoria crianças de até 11 anos, Jean Piaget observou o comportamento dos jovens que aparentavam não agir e pensar de acordo com as mesmas motivações que um adulto e separou o desenvolvimento cognitivo delas em três estágios: Sensório-motor, Pré-operatório e Operatório-concreto. Após passar por esses três estágios, a criança alcançaria a plenitude cognitiva entrando no último estágio: o Operatório-formal, exercendo todas as capacidades abstrativas mentais e comunicando-se pelos mesmos motivos de um adulto.

Em primeiro lugar, não há vida social persistente em crianças com menos de sete ou oito anos; em segundo lugar, a verdadeira linguagem social das crianças, quer dizer, a linguagem utilizada na atividade fundamental das crianças — o jogo — é uma linguagem de gestos, movimentos e mímica, tanto quanto uma linguagem de palavras. (Piaget, “La langage at la pensée chez l'enfant” p.56, 1923)

2.2.1 Operatório-concreto

Após o período Pré-operatório, a criança entrará no estágio Operatório-concreto para desenvolver o básico de sua capacidade abstrativa. Nesse momento, o jovem começará a entender que o mundo não é centrado nele uma vez que poderá compreender as pessoas ao seu redor. A criança também aprimorará suas capacidades representativas a ponto de compreender conceitos como volume, tempo, velocidade, ordem e casualidade. É muito importante que nesse período a criança exercite suas noções de proporcionalidade e representativas afim de desenvolver

bem suas competências abstrativas.

Ao final desse estágio, a criança já saberá manipular representações mentais afim de obter conclusões próprias sobre o ambiente ao seu redor, mesmo que ainda necessite interagir com o ambiente em que está inserida. Também é acrescentado o conceito de reversibilidade ao raciocínio do jovem, permitindo a compreensão de que há um mesmo volume de água em dois béqueres de dimensões e formatos diferentes após ver os líquidos em dois recipientes iguais. A criança passa a compreender que a quantidade de líquido presente não mudou ao passar ele de um béquer ao outro, uma vez que ele só mudou a disposição espacial dele e pode facilmente retornar à disposição espacial anterior caso a água volte ao recipiente anterior.

3 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 Comportamentos exponenciais

Potências de uma mesma ordem exponencial apresentam comportamentos interessantes entre si. Ao analisar uma tabela de números inteiros elevados ao quadrado, é possível percebê-los. O mais visível está nos últimos algarismos dos resultados das potenciações. A partir de uma base múltipla de 10, é possível perceber a repetição equidistante dos últimos dígitos nas casas de unidade dos produtos das exponenciações (0, 1, 4, 9, 6, 5, 6, 9, 4, 1):

Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto
0	0	8	64	16	256	24	576	32	1024
1	1	9	81	17	289	25	625	33	1089
2	4	10	100	18	324	26	676	34	1156
3	9	11	121	19	361	27	729	35	1225
4	16	12	144	20	400	28	784	36	1296
5	25	13	169	21	441	29	841	37	1369
6	36	14	196	22	484	30	900	38	1444
7	49	15	225	23	529	31	961	39	1521

Fonte: Autor do projeto

Um comportamento semelhante pode também ser observado ao aumentar o ciclo analisado para 50 em 50 produtos:

Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto	Base	Produto
1	01	26	676	51	2601	76	5776	101	10201	126	15876
2	04	27	729	52	2704	77	5929	102	10404	127	16129
3	09	28	784	53	2809	78	6084	103	10609	128	16384
4	16	29	841	54	2916	79	6241	104	10816	129	16641
5	25	30	900	55	3025	80	6400	105	11025	130	16900
6	36	31	961	56	3136	81	6561	106	11236	131	17161
7	49	32	1024	57	3249	82	6724	107	11449	132	17424
8	64	33	1089	58	3364	83	6889	108	11664	133	17689
9	81	34	1156	59	3481	84	7056	109	11881	134	17956
10	100	35	1225	60	3600	85	7225	110	12100	135	18225
11	121	36	1296	61	3721	86	7396	111	12321	136	18596
12	144	37	1369	62	3844	87	7569	112	12544	137	18969
13	169	38	1444	63	3969	88	7744	113	12769	138	19044
14	196	39	1521	64	4096	89	7921	114	12996	139	19321
15	225	40	1600	65	4225	90	8100	115	13225	140	19600
16	256	41	1681	66	4356	91	8281	116	13456	141	19881
17	289	42	1764	67	4489	92	8464	117	13689	142	20164
18	324	43	1849	68	4624	93	8649	118	13924	143	20449
19	361	44	1936	69	4761	94	8836	119	14161	144	20736
20	400	45	2025	70	4900	95	9025	120	14400	145	21025
21	441	46	2116	71	5041	96	9216	121	14641	146	21316
22	484	47	2209	72	5184	97	9409	122	14884	147	21609
23	529	48	2304	73	5329	98	9604	123	15129	148	21904
24	576	49	2401	74	5476	99	9801	124	15376	149	22201
25	625	50	2500	75	5625	100	10000	125	15625	150	22500

Fonte: Autor do projeto

As repetições dos algarismos dos produtos quadráticos não terminam nos últimos dois dígitos também. Os últimos 3 algarismos dos produtos começam a se repetir a partir de 500 resultados e passa para 4 algarismos quando o ciclo alcança 5000 resultados. A partir desse momento, o número de algarismos repetidos aumenta toda vez que o período for multiplicado por 10. Dessa forma, o padrão de 5 algarismos se encontra em repetição de 50000 em 50000 produtos, o padrão de 6 algarismos de 500000 em 500000 produtos e assim em diante.

Observando produtos de potenciações de expoentes naturais, como 3 e 4, observa-se que potências de expoentes pares (exceto o 0) seguem o padrão de repetição de algarismos das potências quadráticas, enquanto expoentes ímpares (exceto o 1), como a potência cúbica e a potência de quinta ordem, repetem o último algarismo de 10 em 10 produtos, os últimos dois algarismos de 100 em 100 produtos, os últimos três algarismos de 1000 em 1000 produtos e assim em diante, mas de forma não equidistante dessa vez.

3.2 Semelhança com Progressões Aritméticas de Enésima Ordem

Uma observação relevante frente aos padrões apresentados em produtos exponenciais é a definição de intervalos numericamente iguais entre as potenciações.

Uma vez que a terminação dos produtos se repete de 10 em 10 produtos, caso seja diminuída uma sequência de números da outra, todos os resultados terminarão em 0. Essa ação causará uma proporção visualmente perceptível.

Base1	Produto1 (Base1) ²	Base2	Produto2 (Base2) ²	Subtração P1 - P2	Resultado
10	100	0	0	100 - 0	100
11	121	1	1	121 - 1	120
12	144	2	4	144 - 4	140
13	169	3	9	169 - 9	160
14	196	4	16	196 - 16	180
15	225	5	25	225 - 25	200
16	256	6	36	256 - 36	220
17	289	7	49	289 - 49	240
18	324	8	64	324 - 64	260
19	361	9	81	361 - 81	280

Fonte: Autor do projeto

Testando entre outros intervalos de produtos (exclusivamente quadráticos) e entre até mesmo terminações diferentes, percebe-se que o conjunto resultante será semelhante à progressões aritméticas simples

Base1	Produto1	Base2	Produto2	Subtração P1 - P2	Resultado
80	6400	10	100	6400 - 100	6300
81	6561	11	121	6561 - 121	6440
82	6724	12	144	6724 - 144	6580
83	6889	13	169	6889 - 169	6720
84	7056	14	196	7056 - 196	6860
85	7225	15	225	7225 - 225	7000
86	7396	16	256	7396 - 256	7140
87	7569	17	289	7569 - 289	7280
88	7744	18	324	7744 - 324	7420

Fonte: Autor do projeto

Razão da P.A. encontrada: 140

Base1	Produto1	Base2	Produto2	Subtração P1 - P2	Resultado
37	1369	11	121	1369 - 121	1248
38	1444	12	144	1444 - 144	1300
39	1521	13	169	1521 - 169	1352
40	1600	14	196	1600 - 196	1404
41	1681	15	225	1681 - 225	1456
42	1764	16	256	1764 - 256	1508
43	1849	17	289	1849 - 289	1560
44	1936	18	324	1936 - 324	1612

Fonte: Autor do projeto

Razão da P.A. encontrada: 52

Além de atender os critérios necessários para ser chamado de progressão aritmética, percebe-se que o conjunto resultante também apresenta um padrão em suas razões. A razão do conjunto resultante será igual ao dobro da base de um produto (B_1) menos a base de um produto utilizado na subtração do produto B_1 para a obtenção de um termo no conjunto resultante (B_2), uma vez que:

$$R = P_1 - P_2 \text{ e } P_1 = (B')^2 \text{ e } P_2 = (B'')^2$$

$$R = (B')^2 - (B'')^2$$

$$B'' = B' + (B'' - B')$$

$$R = (B')^2 - [B' + (B'' - B')]^2 \rightarrow A_n = (B_0')^2 - [B_0' + (B_0'' - B_0')]^2 \rightarrow A_{n+1} = (B')^2 - [B' + (B'' - B')]^2$$

$$A_n + r = A_{n+1} \rightarrow r = A_{n+1} - A_n \rightarrow r = (B')^2 - [B' + (B'' - B')]^2 - \{(B_0')^2 - [B_0' + (B_0'' - B_0')]^2\}$$

$$B_0 = B - 1 \rightarrow B_0' = B' - 1 \rightarrow B_0'' = B'' - 1$$

$$r = (B')^2 - [B' + (B'' - B')]^2 - \{(B' - 1)^2 - [(B' - 1) + ((B'' - 1) - (B' - 1))]^2\}$$

↓

$$r = 2(B' - B'')$$

Uma observação também relevante a ser feita é a semelhança desse procedimento com progressões aritméticas de segunda ordem. Uma vez que a subtração dos produtos exponenciais resultará em uma P.A. independente do intervalo entre os termos subtraídos, a subtração pode ser feita a partir do próprio primeiro conjunto, subtraindo o segundo termo do primeiro, o terceiro do segundo e assim em diante.

Sequência primária	Subtração	Resultado
<u>0</u>	1 - <u>0</u>	1
<u>1</u>	4 - <u>1</u>	3
<u>4</u>	9 - <u>4</u>	5
<u>9</u>	16 - <u>9</u>	7
<u>16</u>	25 - <u>16</u>	9
<u>25</u>	36 - <u>25</u>	11
<u>36</u>	49 - <u>36</u>	13
<u>49</u>	64 - <u>49</u>	15
<u>64</u>	81 - <u>64</u>	17
<u>81</u>	100 - <u>81</u>	19
<u>100</u>	121 - <u>100</u>	21
<u>121</u>	-----	-----

Fonte: Autor do projeto

Fenômenos semelhantes – porém, não iguais – ocorrem em potências de maiores graus. Ao subtrair potências cúbicas de potências consecutivas em um mesmo conjunto duas vezes, obtém-se uma P.A. da mesma forma que uma P.A. de terceira ordem. O mesmo se repete ao subtrair potências três, quatro e cinco vezes, para os produtos exponenciais de quarta, quinta e sexta ordem, respectivamente.

Sequência primária	Sequência secundária	Resultado	Sequência primária	Sequência secundária	Sequência terciária	Resultado
0	1	6	0	1	14	36
1	7	12	1	15	50	60
8	19	18	16	65	110	84
27	37	24	81	175	194	108
64	61	30	256	369	302	132
125	91	36	625	671	434	156
216	127	42	1296	1105	590	180
343	169	48	2401	1695	870	204
512	217	54	4096	2565	1074	228
729	271	60	6661	3339	1302	-----
1000	331	-----	10000	4641	-----	-----
1331	-----	-----	14641	-----	-----	-----

Sequência primária	Sequência secundária	Sequência terciária	Sequência quaternária	Resultado	Sequência primária	Sequência secundária	Sequência terciária	Sequência quaternária	Sequência quinta	Resultado
0	1	30	150	240	0	1	62	540	1560	1800
1	31	180	390	360	1	63	602	2100	3360	2520
32	211	570	750	480	64	665	2702	5460	5880	3240
243	781	1320	1230	600	729	3367	8162	11340	9120	3960
1024	2101	2550	1830	720	4096	11529	19502	20460	13080	4680
3125	4651	4380	2550	840	15625	31031	39962	33540	17760	5400
7776	9031	6930	3390	960	46656	70993	73502	51300	23160	6120
16807	15961	10320	4350	1080	117649	144495	124802	74460	29280	-----
32768	26281	14670	5430	-----	262144	269297	199262	103740	-----	-----
59049	40951	20100	-----	-----	531441	468559	303002	-----	-----	-----
100000	61051	-----	-----	-----	1000000	771561	-----	-----	-----	-----
161051	-----	-----	-----	-----	1771561	-----	-----	-----	-----	-----

Fonte: Autor do projeto

Uma observação relevante sobre essas progressões aritméticas é que a razão se mostra como o fatorial do expoente dos produtos. Em conjuntos de produtos quadráticos, a razão é ($2! = 2$), em cúbicos, ($3! = 6$), em potências a quarta ordem, ($4! = 24$), na quinta ordem, ($5! = 120$), na sexta ordem, ($6! = 720$) e assim em diante.

3.3 Fórmula alternativa para cálculo de potenciações quadráticas

Uma forma simples de formular o funcionamento dessas proporções em exponenciações envolve a formulação de uma regra geral para as proporções de produtos quadráticos, aplicação dela em outros expoentes e depois generalização dos eventos.

Uma vez que as bases dos produtos são unitárias, a subtração de duas bases

$(B' - B'')$ de um conjunto de produtos reflete o intervalo entre os dois produtos. Logo, a fórmula do termo geral de uma P.A. ($A_n = A_1 + (n - 1)r$) pode ser adaptada a:

$$R = R_0 + \text{Int} \times r$$

em que $\text{Int} = B' - B_0'$, R é igual a um termo da sequência e R_0 um segundo termo da sequência.

Considerando que P_1' e P_2' são produtos de uma primeira subtração de produtos (que resulta em R_0) de um conjunto e P_1'' e P_2'' são produtos de uma segunda subtração de produtos (que resulta em R) de um mesmo conjunto, formula-se que:

$$R = P_1' - P_2' \rightarrow R_0 = P_1' - P_2'$$

$$(B_0')^2 = P_1' \text{ e } (B_0'')^2 = P_2' \rightarrow R_0 = (B_0')^2 - (B_0'')^2$$

$$R = R_0 + \text{Int} \times r \rightarrow R = (B_0')^2 - (B_0'')^2 + \text{Int} \times r$$

$$r = 2(B_0' - B_0'') \text{ e } \text{Int} = B' - B_0' \rightarrow R = (B_0')^2 - (B_0'')^2 + (2[B_0' - B_0'']) \times (B' - B_0')$$

$$P_1' = R + P_2' \rightarrow P_1'' = (B_0')^2 - (B_0'')^2 + (2[B_0' - B_0'']) \times (B' - B_0') + P_2''$$

$$(B'')^2 = P_2'' \rightarrow P_1'' = (B_0')^2 - (B_0'')^2 + (2[B_0' - B_0'']) \times (B' - B_0') + (B'')^2$$

$$B'' = B_0'' + (B' - B_0') \rightarrow P_1'' = (B_0')^2 - (B_0'')^2 + (2[B_0' - B_0'']) \times (B' - B_0') + (B_0'' + [B' - B_0'])^2$$

↓

$$P_1'' = (B_0')^2 - 2(B_0'')^2 + (B_0'')^2 + 2B_0'B' - B'B_0' - B_0'B' + (B')^2$$

$$P_1'' = (B_0')^2 - 2(B_0'')^2 + (B_0'')^2 + 2B_0'B' - B'B_0' - B_0'B' + (B')^2$$

$$P_1'' = (B_0')^2 + 2B_0'(B' - B_0') + (B' - B_0')^2$$

$$P_1'' = (B_0')^2 + 2B_0'(B' - B_0') + (B' - B_0')^2$$

$$(B')^2 = P_1'' \rightarrow (B')^2 = (B_0')^2 + 2B_0'(B' - B_0') + (B' - B_0')^2$$

Dessa forma, além da formulação de um meio alternativo de calcular potências, prova-se que não é essencial a utilização de um segundo conjunto de potências – já que a fórmula é funcional mesmo sem a utilização de nenhum termo do segundo conjunto –, o que torna esse processo matemático mais próximo ainda de progressões aritméticas de segunda ordem.

$$(B)^2 = (B_0)^2 + 2B_0(B - B_0) + (B - B_0)^2$$

$$(B)^2 = [B_0 + (B - B_0)]^2$$

Reduzindo a formula a essa expressão, pode-se fazer a leitura de que um produto quadrático é igual ao quadrado da soma um segundo produto quadrático com a diferença entre o primeiro e o segundo produto quadrado. De outra forma, é possível escrever também que:

$$\sqrt{(B)^2} = \sqrt{[B_0 + (B - B_0)]^2} \rightarrow B = B_0 + (B - B_0)$$

Logo,

$$B = B_0 + (B - B_0) \rightarrow (B)^3 = [B_0 + (B - B_0)]^3 \rightarrow (B)^4 = [B_0 + (B - B_0)]^4$$

↓

$$(B)^n = [B_0 + (B - B_0)]^n$$

É possível ainda ter uma compreensão melhor ainda acerca das proporções exponenciais ao considerar que o intervalo entre os dois produtos (B e B_0) é 1. Dessa forma, pode-se observar a progressão entre produtos exponenciais consecutivos a partir da fórmula.

$$B - B_0 = 1 \text{ e } (B)^n = [B_0 + (B - B_0)]^n \rightarrow (B)^n = (B_0 + 1)^n$$

Logo,

$$B^0 = B_0^0$$

$$B^1 = B_0 + 1$$

$$B^2 = B_0^2 + 2B_0 + 1$$

$$B^3 = B_0^3 + 3B_0^2 + 3B_0 + 1$$

$$B^4 = B_0^4 + 4B_0^3 + 6B_0^2 + 4B_0 + 1$$

$$B^5 = B_0^5 + 5B_0^4 + 10B_0^3 + 10B_0^2 + 5B_0 + 1$$

$$B^6 = B_0^6 + 6B_0^5 + 15B_0^4 + 20B_0^3 + 15B_0^2 + 6B_0 + 1$$

$$B^7 = B_0^7 + 7B_0^6 + 21B_0^5 + 35B_0^4 + 35B_0^3 + 21B_0^2 + 7B_0 + 1$$

$$B^8 = B_0^8 + 8B_0^7 + 28B_0^6 + 56B_0^5 + 70B_0^4 + 56B_0^3 + 28B_0^2 + 8B_0 + 1$$

$$B^9 = B_0^9 + 9B_0^8 + 36B_0^7 + 84B_0^6 + 126B_0^5 + 126B_0^4 + 84B_0^3 + 36B_0^2 + 9B_0 + 1$$

$$B^{10} = B_0^{10} + 10B_0^9 + 45B_0^8 + 120B_0^7 + 220B_0^6 + 252B_0^5 + 220B_0^4 + 120B_0^3 + 45B_0^2 + 10B_0 + 1$$

...

4 | CONCLUSÃO

Os estudos desse projeto foram capazes de revelar a existência da proporcionalidade entre os intervalos de potenciações e ainda se relacionar com outros estudos da Teoria dos Números. Assim como toda nova perspectiva, é esperado que ela ajude estudantes, acadêmicos e professores na melhor compreensão e aplicação de exponenciações. Dessa forma, espera-se que a expressão geral para equações de proporção exponencial poderá ser utilizada em futuros estudos que precisem de uma descrição e desenvolvimento mais complexo de potenciações.

Como sugestão a um futuro trabalho, fica a aplicação de conceitos básicos do Estado de Proporção e a forma mais simples da expressão geral para equações de proporção exponencial, $B^n = (B_0 + 1)^n$, quando $B = B_0 + 1$, em salas de aula do ensino fundamental e médio brasileiro afim de avaliar a melhora ou não do desempenho escolar dos alunos.

REFERÊNCIAS

- CORTÊS, Regis **PA de segunda ordem ou Progressão Aritmética de segunda ordem** 2017 Disponível em: <http://geniodamatematica.com.br/pa-de-segunda-ordem-ou-progressao-aritmetica-de-segunda-ordem/> Acesso em: 29 de agosto de 2018
- GOUVEIA, Rosimar 2018(revisado) **Triângulo de Pascal** Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/triangulo-de-pascal/> Acesso em 9 de agosto de 2018
- PIAGET, Jean **La langage at la pensée chez l'enfant**. Neuchâtel-Paris, Delachaux & Niestlé, 1923
- ROSADAS, Vitor Dutra Soares 2016 **Triângulo de Pascal: Curiosidades e Aplicações na Escola Básica** Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/28192/28192.PDF> Acesso em 9 de agosto de 2018
- TEIXEIRA, Hélio 2015 **Teoria do Desenvolvimento Cognitivo de Jean Piaget** Disponível em: <http://www.helioteixeira.org/ciencias-da-aprendizagem/teoria-do-desenvolvimento-cognitivo-de-jean-piaget/> Acesso em 12 de abril de 2018
- VIRTOUS TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO 1998 - 2018 **Binômio de Newton** Disponível em: <https://www.somatematica.com.br/emedio/binomio/binomio.php> Acesso em 9 de agosto de 2018
- VYGOTSKY, Lev Semenovich **Linguagem e pensamento** (publicado após morte do autor) 1934 Disponível em: <http://www.ebooksbrasil.org/adobeebook/vigo.pdf> Acesso em: 27 de agosto de 2018

ANÁLISE E DESENVOLVIMENTO DE DISSIPADORES DE CALOR PARA FONTES LED RGB POR MEIO DE MODELAGEM E SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

Thiago Lopes Quevedo

Universidade Federal do Paraná

Curitiba – Paraná

Filipe Melo Aguiar

Universidade Federal do Paraná

Curitiba – Paraná

RESUMO: O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos trouxe como consequência o aumento na geração de energia térmica, sendo, portanto, imprescindível a utilização de trocadores de calor. Assim, a construção de dispositivos para arrefecimento deve ser baseada em parâmetros de desempenho que tornem possível a refrigeração do componente com excesso de energia térmica. Para dispositivos eletrônicos que empregam semicondutores como fonte de luz, para fins de utilização para uso em fototerapia dinâmica, é demonstrado a necessidade de adotar-se dissipadores térmicos mais eficientes, tendo em vista a diminuição da degradação da própria fonte de luz. No presente trabalho, buscou-se investigar dissipadores de maior eficiência para uma fonte de iluminação, por meio de um estudo teórico-experimental, adotando-se *softwares* de modelagem e simulações aliados a medições experimentais. A validação dos resultados obtidos nos *softwares* e simulações foi verificada através dos dados coletados de

um dissipador de calor/fonte de iluminação já utilizado para fins de fototerapia e fotocontrole dinâmico. Seguindo a proposta de melhorar o desempenho da dissipação térmica, foram projetados dissipadores com geometrias diferentes. Posteriormente a elaboração dos projetos, os mesmos foram inseridos em simulações de desempenho. As simulações de energia térmica e de fluxo de calor foram produzidas na plataforma CAE (*Computer-Aided Engineering*) utilizando recursos do CFD (*Computational fluid dynamics*). As simulações possibilitaram a análise de condução térmica, fluxo de calor e variação de temperatura nas diferentes configurações propostas.

PALAVRAS-CHAVE: Dissipação de calor, Simulação computacional, Modelagem, Análise de materiais.

ABSTRACT: The development of electronic devices has resulted in an increase in the generation of thermal energy so that it is essential to use heat exchangers. Thus, the construction of cooling devices must be based on performance parameters that make it possible to refrigerate components. For electronic devices employing semiconductors as a light source for use, for instance, in photodynamic therapy, it has been demonstrated the need to adopt more efficient heat sinks in order to reduce the degradation of the light source itself. In the present work, it

was investigated more efficient heat exchangers for LEDs light source, by means of a theoretical-experimental study, adopting modeling software and simulations allied to experimental measurements. The validation of the results was done through data collected from a heat sink / light source already used for phototherapy and photocontrol purposes. Following the proposal of improving the performance of thermal dissipation, heatsinks with different geometries and materials were designed. After the elaboration of the projects, they were inserted in performance simulations. Thermal energy and heat flux simulations were produced on the CAE (Computer-Aided Engineering) platform using CFD (Computational Fluid Dynamics) capabilities. The simulations enabled the analysis of thermal conduction, heat flux and temperature variation in the different proposed configurations.

KEYWORDS: Heat dissipation, Computer simulation, Modeling, Materials analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento de novas tecnologias, e a necessidade de desempenhos mais eficientes, equipamentos e dispositivos trabalham com potências e rendimentos cada vez mais elevados. No caso de equipamentos eletrônicos e máquinas térmicas, os dissipadores de calor devem acompanhar o desenvolvimento desses dispositivos. Em diversos casos o sistema de troca de calor deve passar por uma remodelagem para atender as novas exigências como taxas de energia térmica que estão sendo geradas de forma cada vez mais intensas.

A elaboração de projeto de dissipadores é baseada na otimização de desempenho da transferência de calor e massa, o que torna possível o arrefecimento de um equipamento com excesso de energia térmica (INCROPERA et al., 2005). O dimensionamento correto de um dissipador pode estabelecer taxas ou fluxos de calor do meio interno para o meio externo do equipamento, propiciando uma apropriada dissipação de energia térmica em um sistema integrado (NAIA et al., 2007).

Um exemplo da necessidade e busca de desempenho na dissipação de calor é a utilização no Diodo Emissor de Luz ou *Light Emitting Diode* (LED), em que o elevado índice de calor, tanto pela radiação quanto pela condução gerados pelo LED ou o sistema, interfere diretamente no desempenho da fonte emissora de luz.

Este trabalho tem como proposta a análise térmica de um dispositivo que utiliza LED como uma fonte de luz. Este dispositivo é uma alternativa para uso em fototerapia dinâmica, visando o controle populacional de larvas *Aedes Aegypti* e de bactérias, que apresentam mecanismos de defesa em relação à família de antibióticos considerados de “último recurso”, como, por exemplo, a colistina. Recentes estudos demonstraram sucesso no emprego de fontes de luz, tanto em larvas quanto em bactérias, pois a interação da luz e do fotossensibilizador fazem com que o oxigênio molecular seja retirado das células. A vantagem em relação processo físico é que larvas e bactérias não desenvolvam resistência com o passar do tempo (LIMA, 2016; CAIRES et. al.,

2017). No entanto, a utilização de equipamentos na fototerapia dinâmica demonstrou a necessidade de usar dissipadores de calor que apresentem desempenho satisfatório.

O transporte de calor torna-se um aliado para emprego em equipamentos baseados na fotodinâmica, em que a temperatura elevada muitas vezes está relacionada a sistemas de emissão de radiação. O uso de LEDs em sistemas de emissão de radiação para fototerapia dinâmica é devido a sua elevada eficiência, que em certos casos aproxima-se de 100%, ao contrário de outras fontes de luz. Entretanto, ainda há liberação de potência dissipada em forma de calor, o que pode danificar o próprio LED ou o seu rendimento, como: a elevação de temperatura na junção de dopagem (p-n) também considerada uma região impura, em que o tipo N (a impureza doa elétrons à rede), tipo P (impureza produz buracos eletrônicos, falta de elétrons na rede). A temperatura limite pode degradar sua vida útil; e a composição, ao qual pode resultar em interferência quando submetido a elevadas temperaturas.

Projetos de dissipadores com geometrias irregulares é uma opção para a troca de calor mais eficaz, no entanto eram impraticáveis até meados dos anos 2000 devido a precisão dos cálculos (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). Tal situação propiciava apenas estimativas a partir dos modelos teóricos disponíveis. De forma alternativa, conclusões podiam ser obtidas por meio de aferições em protótipos produzidos. Todavia, a implementação do estudo de geometrias irregulares ou não usuais começaram a tornar-se viáveis após a implementação de recursos computacionais (ROSADO, 2018; ANSELMO, 2016).

O uso de *softwares* em simulações de propagação de calor tem crescido, contribuindo para o estudo e desenvolvimento de novos produtos (ÇENGEL; GHAJAR, 2012). Nesse sentido, programas que possuem as plataformas de Engenharia Auxiliada por Computador (CAE, do inglês *Computer-Aided Engineering*) e de Desenho auxiliado por computador (CAD, do inglês *Computer-Aided Design*), aliadas ao conhecimento técnico-científico em Ciência e Engenharia de Materiais, acabam tornando-se indispensáveis no delineamento de dissipadores (ÇENGEL; GHAJAR, 2012; ANSELMO, 2016; SOUZA, 2015).

Em vista do exposto, esse projeto propõe um estudo teórico-experimental da dissipação de calor em sistemas de radiação baseados em LED's para utilização em fototerapia dinâmica.

2 | METODOLOGIA

A definição da metodologia do trabalho dividiu-se em três etapas, o primeiro momento foi o estudo do referencial teórico na área térmica e de aplicação do *software*, com ênfase em conceitos como a condução, convecção e radiação, bem como a utilização do modelo computacional envolvendo modelagens e simulações.

A segunda etapa contemplou a coleta de dados do emissor de luz, com a análise

da sua geometria possibilitou realizar a modelagem computacional e implementação do *software*, a utilização do mesmo foi por possuir maior confiabilidade técnica, interação entre as plataformas CAD e CAE em um mesmo sistema e autorização de utilização.

Após o desenho da geometria e aferição dos dados térmicos, foi gerada uma simulação na qual foi reproduzido o ambiente de operação do equipamento. A partir dos dados práticos e teóricos foi estabelecida uma validação do modelo computacional que respalda os projetos que serão modelados.

A terceira etapa consistiu na criação e desenvolvimento de projetos, iniciado pelas adaptações do sistema já utilizado. Para os novos módulos de dissipação de energia térmica, realizou-se um estudo de geometrias, a partir do qual se propôs um projeto inédito e desenhado de forma específica para o trabalho com os LEDs. As análises também foram feitas com geometrias de dissipadores usuais disponíveis no mercado. Dentre as geometrias selecionadas, o estudo baseou-se em aletas verticais retangulares e aletas circulares verticais, visando um melhor desempenho na troca de calor com o meio em relação ao modelo utilizado. A forma da obtenção dos dados deu-se pela simulação com análises térmicas demonstradas por diversas vistas e cortes virtuais.

Para a conclusão do projeto, foi desenvolvido um método comparativo de avaliação térmica, com um corte no meio dos módulos e marcação dos pontos de coleta na área de contato próxima dos LEDs e entre estes. As medidas foram realizadas à uma distância de 1,5 mm do dissipador ao LED (sobre os LEDs), sendo 0,5 mm de pasta térmica e 1 mm para o interior do dissipador (módulo). O ponto de medição pode ser visto na figura 1, corte frontal do emissor de luz no meio do módulo de dissipação de calor.

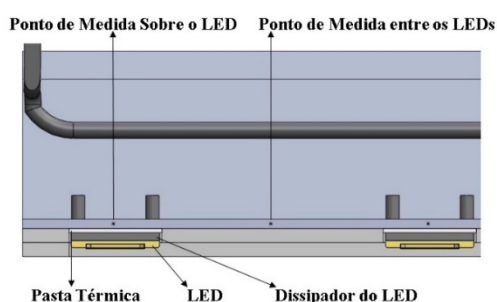


Figura 1. Vista do corte no meio do módulo no sentido axial, observando os pontos de medição e nomenclatura dos componentes.

Para manter um parâmetro de comparação, definiu-se que os novos projetos de dissipadores e adaptações adotassem os mesmos ventiladores, placas de circuito, pranchas, apoios, diâmetro dos cabos de energia e a mesma espessura da pasta térmica.

2.1 Implementação da simulação

O *software* empregado possui as ferramentas de modelagem e simulação integradas, o que diminui potenciais erros de leituras de geometrias em regiões de acabamento. Em modelos computacionais em que há necessidade de importar e exportar arquivos, a conversão na leitura da modelagem na plataforma de cálculo pode gerar erros que são difíceis de serem percebidos, mas impactam significativamente os resultados finais (FIALHO, 2008; MATSSON, 2012; PETROVA, 2015).

Para demonstrar a validação do programa e até mesmo visualizar possíveis anormalidades no emissor de luz, o mesmo foi modelado e elaborado um estudo térmico envolvendo o método de volumes finitos. Em cada componente, definiu-se o material idêntico ao do produto analisado, gerados as mesmas características como condução, absorção de energia térmica, e até mesmo o grau de atrito que a superfície do dispositivo.

Os dados de entrada para as simulações foram inseridos de acordo com a coleta de dados do emissor de luz, temperatura ambiente de 23,5 °C, a temperatura na lente dos LEDs de 80,7 °C e a velocidade do fluxo de ar na saída dos ventiladores em 6 m/s, também foram inseridas as características dos materiais de cada componente.

2.2 Equipamento emissor de luz

Para a coleta de dados, montou-se o equipamento de acordo com seu uso, sendo os ventiladores dispostos na direita e numerados de cima para baixo. Os módulos foram separados entre si por uma distância de 18 mm, enquanto os dissipadores das extremidades ficaram com a lateral rente à lateral dos ventiladores. Na figura 2 pode ser observado o equipamento montado para utilização. Os dados foram obtidos com o instrumento multifunção Anemômetro-Termo-Higrômetro-Luxímetro modelo THAL-300 e a câmera infravermelho *Flir Systems* Modelo Flir I3.

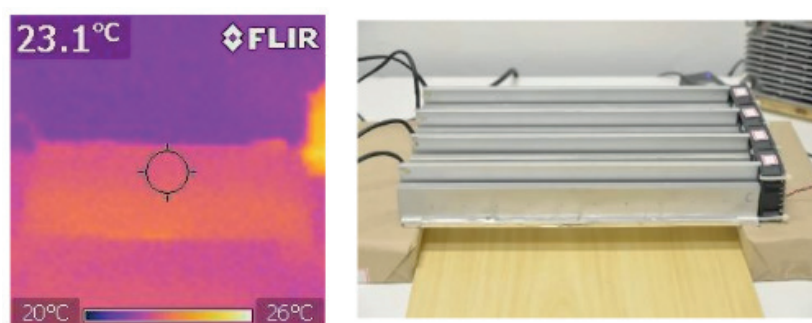


Figura 2. Temperatura inicial do emissor de luz, da esquerda para a direita a temperatura inicial medida pela câmera térmica e a imagem de referência do equipamento para melhor compreensão da imagem térmica.

Para a aferição da energia térmica no emissor de luz foram definidos pontos de referência na parte superior (superfície da aleta) e na lateral dos módulos. Cada dissipador recebeu 12 pontos na superfície e na lateral, sendo estes equidistantes

entre si a cada 34,34 mm. Ao todo o sistema possui 96 pontos de medição, cada ventilador foi numerado de acordo com seu módulo.

Conforme pode ser observado na figura 3, os pontos superiores estão mais afastados dos LEDs, já os pontos laterais, estão próximos aos LEDs, os pontos laterais estão a uma altura de 19 mm em relação ao dissipador de calor dos LEDs.

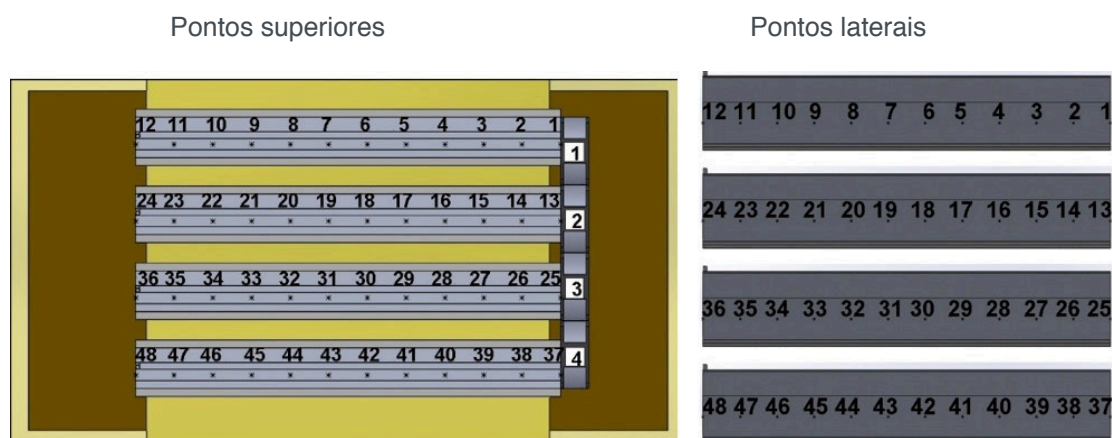


Figura 3. Marcação dos pontos superiores dos módulos e ventiladores, vista superior dos módulos do emissor de luz

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira aferição da temperatura no emissor de luz foi realizada antes do acionamento dos LEDs e dos ventiladores. O THAL-300 com o sensor termopar registrou temperatura de 23,5 °C. A câmera térmica, por sua vez, registrou temperatura inicial de 23,1 °C com as seguintes especificações: ajuste para cor fosca, distância focal de 0,6 metros (precisão de ± 2 °C).

Após o acionamento dos ventiladores, foram registradas as velocidades do fluxo de cada equipamento, sendo obtida a velocidade média de 5,97 m/s, os ventiladores apresentaram velocidade próximas, a maior diferença foi de 1 %.

Quando o emissor de luz é montado, cada ventilador é posicionado em uma região diferente do módulo, como efeito, a velocidade na extremidade do módulo difere entre os dissipadores. O módulo 1 fica rente à lateral do primeiro ventilador, fazendo com que o meio do ventilador esteja no centro do módulo. Com a configuração a região central não sofre troca de calor, nesse dissipador, o ponto de maior fluxo de ar encontra-se na placa de circuito logo na entrada do módulo, com isso o ar sai do ventilador e se dispersa. Tal observação pode ser vista na tabela 1. No dissipador do módulo 4, o encaixe do ventilador em relação a placa de circuito é ao contrário. O entendimento do fluxo do fluido é importante para compreensão dos próximos resultados envolvendo o comportamento térmico.

Módulo	Velocidade (m/s)
1	0,4 m/s

2	0,5 m/s
3	0,9 m/s
4	1,1 m/s

Tabela 1. Velocidade do fluxo na extremidade dos dissipadores do emissor de luz.

A figura 4 indica a temperatura no centro do equipamento pela câmera infravermelho após o tempo de estabilização.

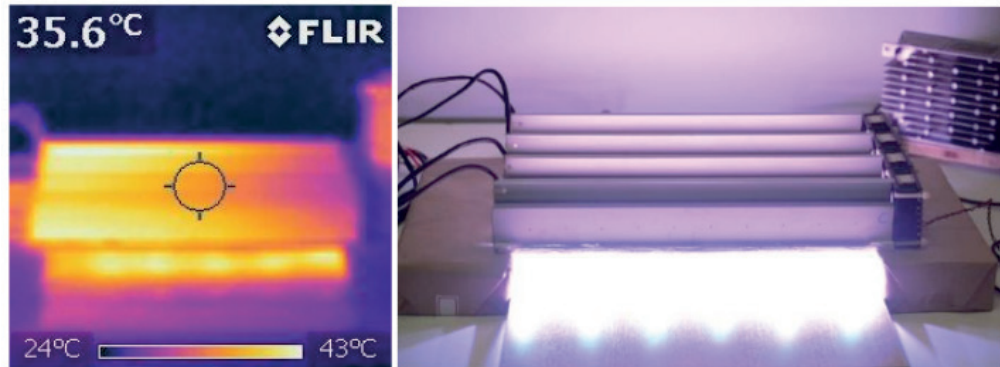


Figura 4. Imagens do emissor de luz em funcionamento, à esquerda a imagem térmica da câmera Infravermelho seguido pela imagem de referência.

Para medição da temperatura dos LEDs pela câmera térmica, os módulos permaneceram na região de trabalho e o sensor termopar foi posicionado para coletar a temperatura de cada ponto.

Os módulos receberam pequenos pontos em grafite como indicativos do local da coleta de temperatura. Conforme apontado anteriormente na figura 3. A temperatura foi medida no emissor pela câmera térmica e pelo sensor termopar. A figura 5 os pontos são demonstrados apenas no módulo 1 por meio da simulação gerada pelo *software*.

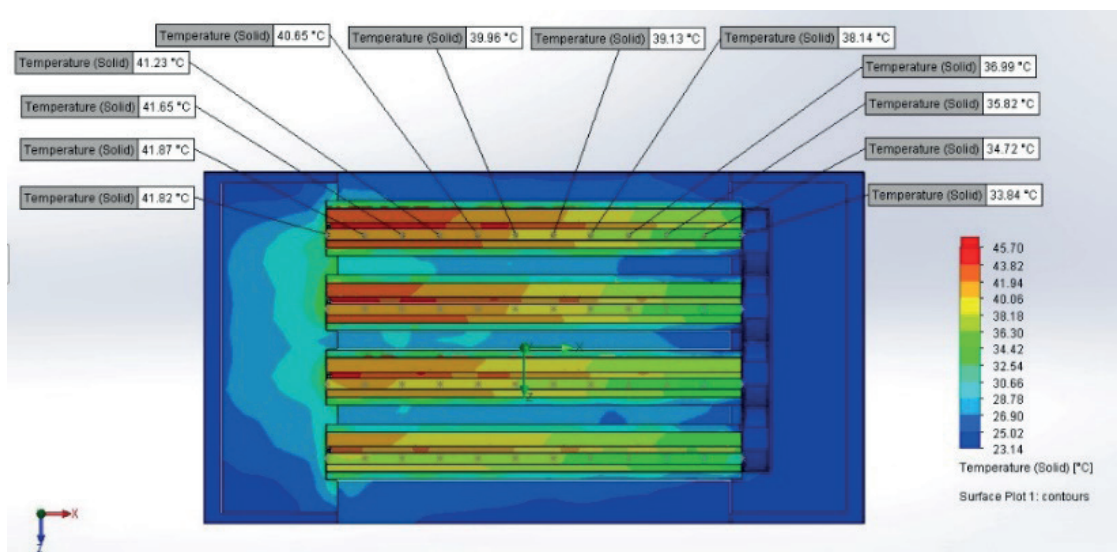


Figura 5. Temperaturas da superfície superior da aleta do módulo 1 do emissor de luz.

Com a combinação da resistência do ar imposta pela placa de circuito e com a posição do ventilador no módulo 1, o fluido é dissipado e chega com menor intensidade de volume e velocidade na extremidade do módulo. Já no módulo 4, há um aproveitamento melhor do fluxo de ar porque as condições são opostas em relação à posição do ventilador/módulo. Na figura 6 no lado esquerdo (vista isométrica) é notado que a extremidade do módulo 1 o fluxo de ar é menor que no módulo 4, na imagem à direita (vista superior) o fluido é redirecionado do módulo 1 ao módulo 4, a figura representa a mesma simulação com dois pontos de vista.

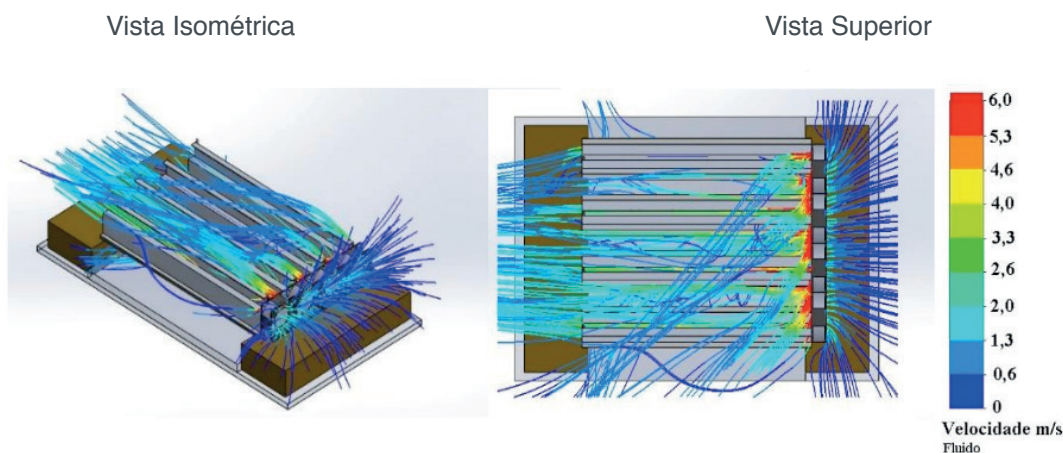


Figura 6. Vista isométrica e superior, análise do fluxo de ar na entrada dos módulos pelos ventiladores até a extremidade dos dissipadores.

A figura 7 representa a indicação das temperaturas no modelo da simulação (*flow simulation*), já no modelo real foram realizadas as medições pela câmera térmica e sensor termopar nos mesmos pontos do modelo simulado.

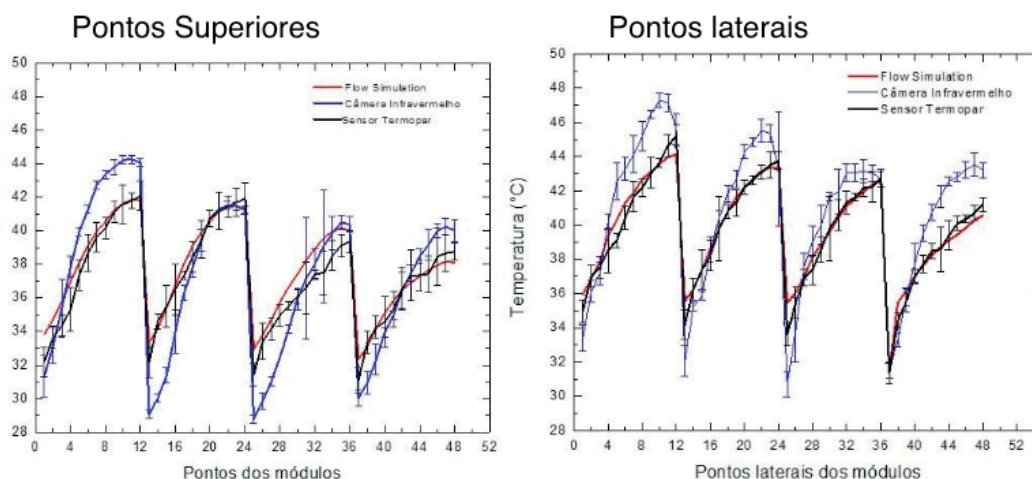


Figura 7. Comparativo de temperatura nos pontos superiores e laterais.

Pelas análises pode ser notado que o sensor termopar e os dados da simulação são muito próximos e até coincidentes, motivo que acabou validando o modelo computacional selecionado.

3.3 Otimização do emissor de luz

Foram analisadas formas de otimizar o emissor de luz, os projetos tiveram como propósito alterar o fluxo de ar, as alterações não poderiam modificar a posição da placa de circuito e nenhuma peça do aparelho. Ao todo foram desenhadas sete opções para melhorar o fluxo de ar e assim diminuir a temperatura do dissipador. O melhor resultado foi a adaptação 7 (figura 8), com a inserção de canaletas feitas em impressora 3d utilizando o material ABS.

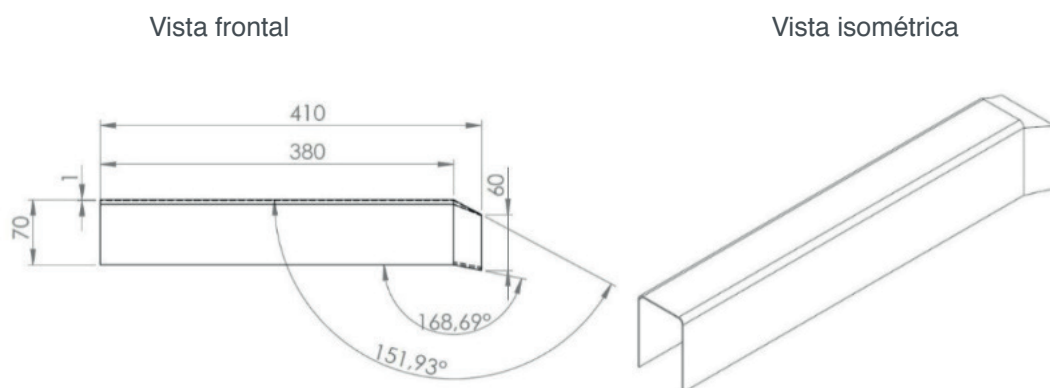


Figura 8. Vista frontal e isométrica da canaleta da adaptação 7.

3.4 Projetos desenvolvidos

Foram desenvolvidos três projetos de dissipadores, dissipador em leque, dissipadores com aletas retangulares verticais e dissipador com aletas circulares verticais (figura 9). Todos os projetos seguiram com as mesmas medidas e dados de entrada para as simulações. Os pontos selecionados para medição foram posicionados com 1,5 mm de distância dos LEDs e entre os LEDs, os mesmos pontos foram colocados no modelo do emissor de luz. Todos os projetos utilizaram as canaletas da adaptação 7.

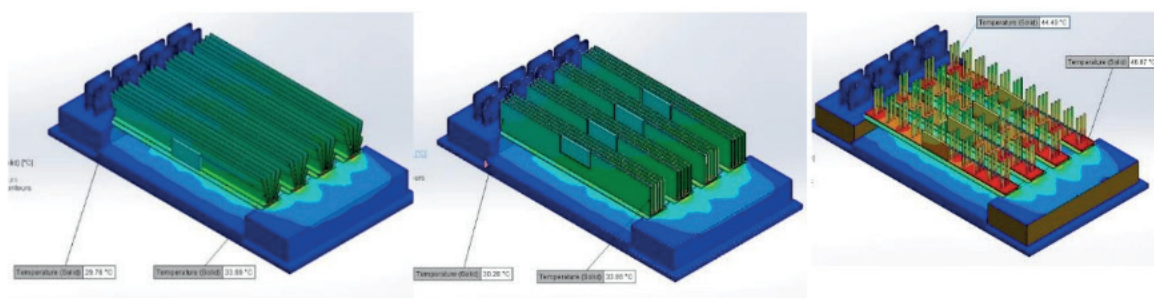


Figura 9. Projeto de dissipador em leque, aletas verticais e aletas circulares.

Entre os três modelos o que registrou as menores temperaturas foi o dissipador em leque (figura 10), o modelo consegue ligar as aletas nos pontos críticos de temperatura, já na região com ar mais aquecido (superior) a geometria se abre e libera o ar quente de forma mais rápida.

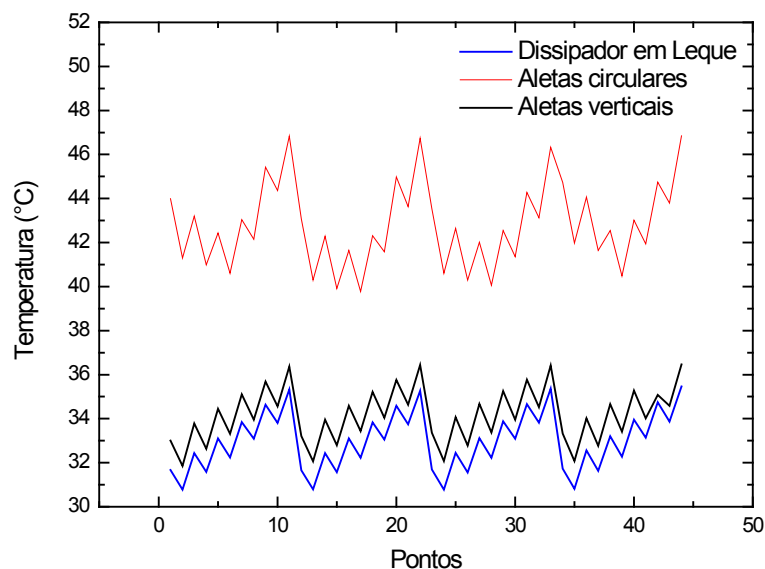


Figura 10. Temperatura dos dissipadores em leque, aletas verticais e aletas circulares.

3.5 Análise térmica dos dissipadores

O dissipador em leque é comparado (mesmas condições) com a adaptação 7 e o dissipador do emissor de luz. O dissipador em leque apresenta em todos os módulos temperaturas menores, tal observação pode ser vista na figura 11.

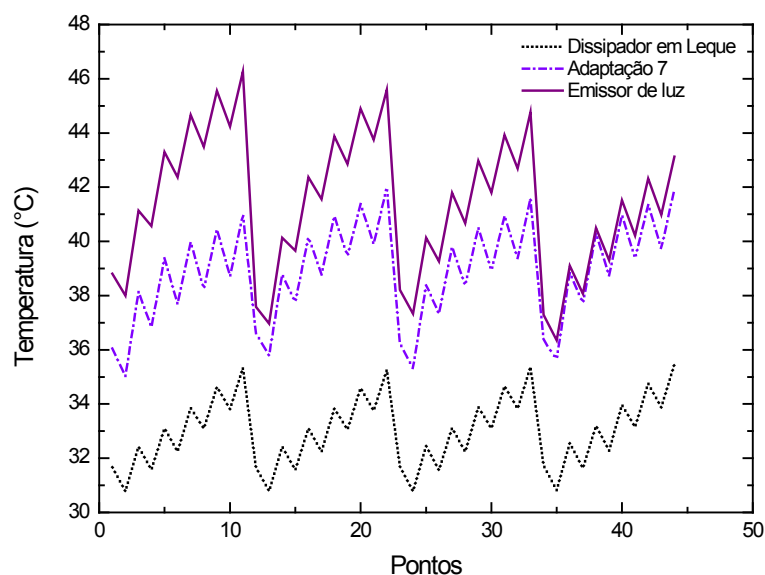


Figura 11. Comparativo de temperatura dos dissipadores.

As temperaturas menores do dissipador em leque podem ser justificadas também pela velocidade do fluido (figura 12). Quando comparada ao do emissor de luz da figura 6, o novo modelo apresenta melhor aproveitamento e o fluido em vez de

se dissipar consegue percorrer todo o módulo com maior velocidade.

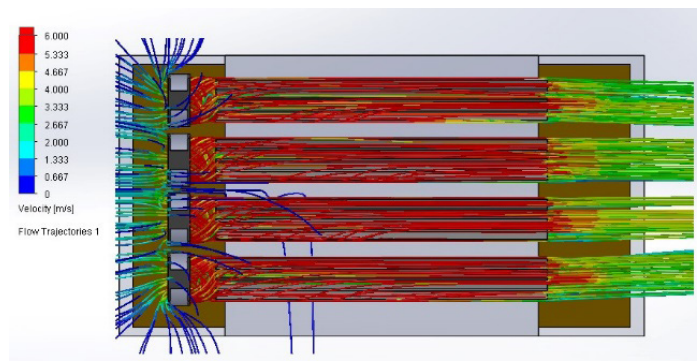
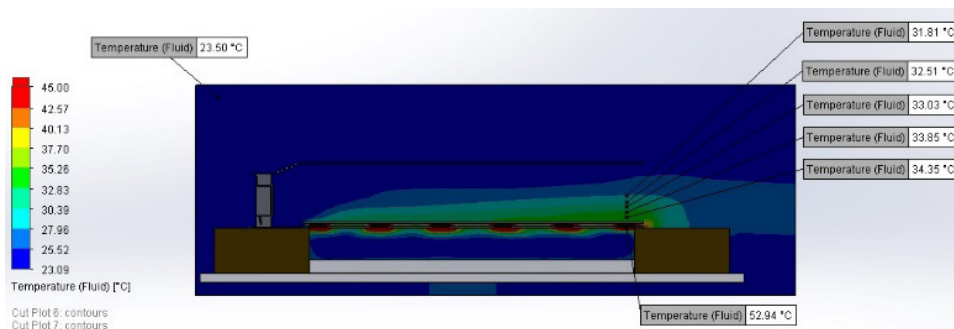


Figura 12. Velocidade do fluxo de ar no dissipador em leque.

Como no dissipador em leque a otimização do fluido é superior e ocorre um efeito de diminuição da temperatura do sólido e do fluido. Na figura 13 pode ser visto uma comparação entre os dois modelos, as temperaturas são consideravelmente menores no dissipador em leque.

Temperatura do fluido do dissipador em leque.



Temperatura do fluido do dissipador do emissor de luz.

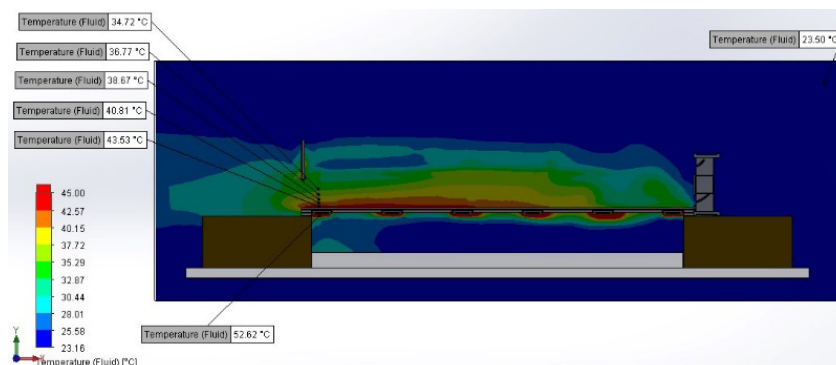


Figura 13. Temperatura do fluido no dissipador em leque e do emissor de luz.

4 | CONCLUSÃO

Este trabalho analisou o comportamento de um equipamento emissor de luz e propôs um novo projeto de maior eficiência em dissipação de calor. Nas análises do equipamento foram acrescentadas uma validação computacional, e demonstrou-se uma

metodologia teórica e experimental que uniu resultados práticos com cálculos teóricos. Por meio da validação e análise das simulações, o modelo utilizado foi recriado, o que permitiu entender os principais problemas do dispositivo e, assim, direcionar com soluções tangíveis um novo modelo de dissipador. Realizou-se estudos de geometria e aplicação de materiais, dos quais se adquiriu informações para que um novo dissipador fosse projetado especificamente para dispositivo emissor de luz. Esse dissipador, denominado de dissipador em leque, apresentou o melhor resultado, com pontos definidos a 1,5 mm de distância de uma fonte de calor (LED), permitiu diminuir 23,62% da temperatura (medida realizada no ponto 11 do módulo 1). No ponto em que menos houve redução de temperatura, ainda foi possível diminuir 15,21% (ponto 35, segundo ponto de medição do módulo 4). Ressalta-se ainda que as medições foram tomadas próximas aos LEDs, e com um material de elevada transferência de energia térmica, na extremidade do módulo 1, com 2,5 mm do LED a diferença de temperatura foi registrada em 25,43%. Dessa maneira, o presente trabalho elencou condições de otimizar o equipamento que atualmente é utilizado e propor um projeto de novo dispositivo de dissipação térmica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo auxílio financeiro para este trabalho.

REFERÊNCIAS

ANSELMO, B. de C. S. **Análise dos Parâmetros Geométricos e Estatística Usando Minitab no Estudo da Convecção Natural em Dissipadores**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá/UNIFEI, Itajubá/MG, 2016.

CAIRES, C.S.A.; LEAL, C.R.B.; RODRIGUES, A.C.S.; LIMA, A.R.; SILVA, C.M.; RAMOS, C.A.N.; CHANG, M.R.; OLIVEIRA, S.L.; NASCIMENTO, V.A.; CAIRES A.R.L. **Photoinactivation effect of eosin methylene-blue and sodium-copper chlorophyllin against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli***. *Laser Med Sci* (Accepted), 2017.

CELERA, **Guia para Design Térmico de Luminárias de LED**. Campinas/SP, 2017.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Transferência de calor e massa**. 4^a. ed. Porto Alegre/RS: Editora AMGH Limitada, 2012.

FIALHO, A. B. **Cosmos. Plataforma CAE do Solidworks 2008**. 1. ed. São Paulo/SP: Editora Érica, 2008.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. **Fundamentos da transferência de calor e de massa**. 6^a. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.

LIMA, A. R. **Avaliação de corantes como agente fotossensibilizadores para controle fotodinâmico da população de larvas de *Aedes Aegypti* (Diptera: Culicidae)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Grande Dourados/UFGD, Dourados/MS, 2016.

MATSSON, J. E. **An Introduction to Solidworks flow Simulation 2012**. 1. ed. New York: SDC Publications, 2012.

NAIA, F. R.; SILVA, A. L. F.; SILVA, S. M. M. de L. **Análise da transferência de calor por convecção natural em aletas planas retangulares**. XIV Congresso Nacional de estudantes de engenharia mecânica, 2007.

PETROVA, R. V. **Introduction to Static Analysis Using Solidworks Simulation**. 1. ed. New York: CRC Press, 2015.

ROSADO, Rubens. **O efeito da temperatura na expectativa de vida das lâmpadas LED**. Associação Brasileira de Fabricantes e Importadores de Produtos de Iluminação (ABILUMI), 2018.

SOUSA, T. N.R. **Estudo de transferência de calor utilizando recursos de modelamento 3D do Solidworks e simulação com o suplemento Flow Simulation**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Universidade Santa Cecília/UNISANTA, Santos/SP, 2015.

CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS HIDROTALCITAS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO MODIFICADAS COM FERRO (III) E CRÔMIO (III) SINTETIZADAS PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO POR HIDRÓXIDOS

Graciele Vieira Barbosa

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: grace.navi.21@gmail.com

Cintia Hisano

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: cintiahisano@yahoo.com.br

Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP. E-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP. E-mail: zaghete@iq.unesp.br

Jusinei Meireles Stropa

Instituto Federal de Rondônia, Campus de Ji-
Paraná.

Ji-Paraná – RO. E-mail: jusineistropa@gmail.com

Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
Instituto de Química.

Campo Grande – MS. E-mail: lincoln.oliveira@ufms.br

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: albecava@gmail.com

RESUMO: As estruturas do tipo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) apresentam energia de adsorção dependente da composição, incluindo o tipo e a quantidade do cátion trivalente substituinte e a espécie interlamelar. As estruturas HDL típicas são encontradas nas hidrotalcitas carbonatadas de magnésio e alumínio, mas suas características podem ser alteradas substancialmente com a co-substituição do alumínio por cátions de metais de transição externa, como ferro (III) e cromo (III), pois vários aspectos do processo de adsorção-dessorção de compostos no espaço interlamelar de materiais adsorventes são originados da combinação de estrutura e composição. Este capítulo apresenta o processo de síntese e caracterização estrutural de três composições de hidrotalcita carbonatada obtidas pelo método da precipitação por hidróxidos, variando o tipo de cátion trivalente presente na estrutura. Os resultados de análise térmica, difratometria de raios-X e espectroscopia no infravermelho mostram que a composição altera aspectos de cristalinidade e estabilidade térmica e permitiu esclarecer como alguns aspectos como a hidratação interlamelar e a estabilidade da rede de hidróxidos se correlacionam com a presença dos cátions modificadores.

PALAVRAS-CHAVE: Argila aniônica, HDL, efeito turbostrático.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM AND ALUMINIUM HYDROTALCITES MODIFIED WITH IRON (III) AND CHROMIUM (III) SYNTHESIZED BY HYDROXIDES PRECIPITATION METHOD

ABSTRACT: Lamellar Double Hydroxide (LDH) structures exhibit composition dependent adsorption energy, including the type and amount of the substituent trivalent cation and the interlamellar species. Typical LDH structures are found in magnesium and aluminum carbonate hydroxides, but their characteristics can be substantially altered by the co-substitution of aluminum by external transition metal cations, such as iron (III) and chromium (III), as several aspects of the adsorption-desorption process of compounds in the interlamellar space of adsorbent materials originate from the combination of structure and composition. This chapter presents the process of synthesis and structural characterization of three compositions of carbonated hydroxide obtained by the method of precipitation by hydroxides, varying the type of trivalent cation present in the structure. The results of thermal analysis, X-ray diffractometry and infrared spectroscopy show that the composition changes aspects of crystallinity and thermal stability and allowed to clarify how some aspects such as interlamellar hydration and hydroxyl network stability correlate with the presence of cations modifiers.

KEYWORDS: anionic clay, LDH, turbostratic effect.

1 | INTRODUÇÃO

As argilas aniônicas com estrutura de Hidróxido Duplo Lamelar (LDH) são amplamente investigadas como adsorventes aniônicos e matrizes para catalisadores (TIMOFEEVA et al., 2016; ZHOU et al., 2016; HAFSHAH et al., 2016; BHANAWASE & YADAV, 2017; WANG et al., 2017; DEBEK, et al., 2017). A composição mais investigada é conhecida como Hidrotalcita e é baseada na estrutura do mineral brucita $Mg(OH)_2$, mas com o cátion de magnésio parcialmente substituído por cátions trivalentes, comumente o alumínio (SHEN et al., 1994; DEL ARCO et al., 1999; CARPANI et al., 2006).

Esta substituição heterovalente cria uma carga positiva na lamela que favorece a adsorção de ânions como o carbonato CO_3^{2-} , levando a um arranjo estrutural de intercalação por espécies aniônicas hidratadas, como mostrado na Figura 1. Nesta estrutura, é possível fazer outras substituições parciais, desde que a fórmula geral $M_{(1-x)}^{+2}M_x^{+3}(OH)_2(A^{-n})_{x/n}$ seja respeitada, onde M^{+2} e M^{+3} são, respectivamente, os cátions divalentes e trivalentes, e A^{-n} são os ânions (BELLOTO et al., 1996; YANG et al., 2016).

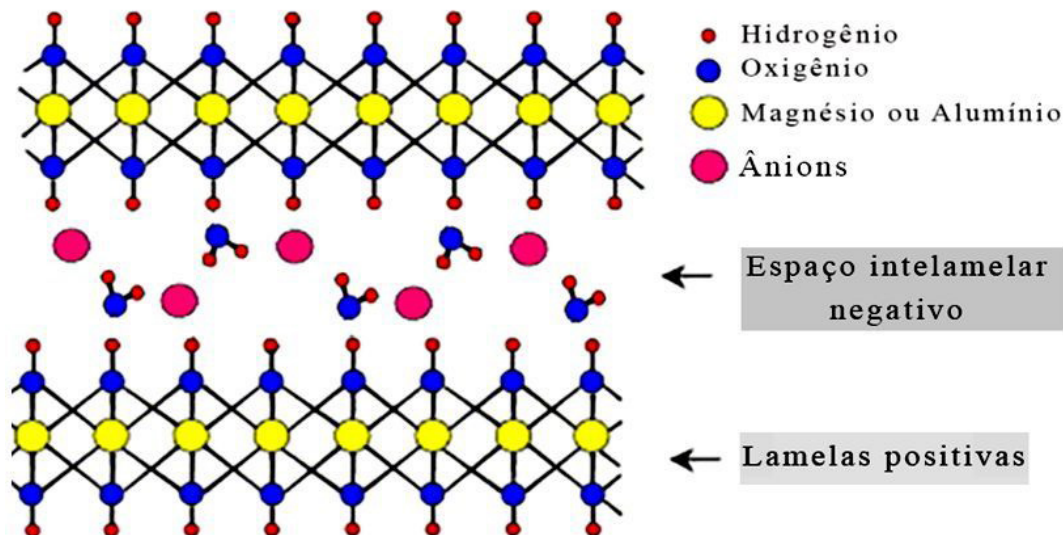


Figura 1: Ilustração da estrutura genérica da hidrotalcita de magnésio e alumínio.

A possibilidade de adsorção de outros ânions e de moléculas orgânicas polares faz deste tipo de material um ótimo adsorvente para descontaminação ambiental e purificação de água, pois o processo de sorção pode ser obtido também por adsorção superficial. Mesmo com a sorção química o espaço interlamelar, é possível também promover a troca iônica dos ânions, o que aumenta a aplicabilidade do material. Mas, estas características devem apresentar boa reversibilidade de adsorção-dessorção, o que depende da natureza química da composição e também da estabilidade térmica da estrutura frente à desidratação do espaço interlamelar e à desidroxilação das lamelas (CAVANI et al., 1991, OOKUBO & HAYASHI, 1993; CREPALDI & VALIM, 1998; TAMURA et al., 2006; PEIXOTO et al., 2013; RÍOS et al., 2016).

Muitas das características térmicas e de reversibilidade das hidrotalcitas carbonatadas de magnésio e alumínio são afetadas pelas substituições parciais dos cátions trivalentes. Mas, há um limite para estas substituições, variando de 20 a 33 mol% de cátions trivalentes, pois há uma correlação entre carga residual positiva máxima para a lamela e a quantidade de espécies aniônicas suportada pelo espaço interlamelar. Entretanto, as composições mais cristalinas e estáveis estruturalmente são observadas quando o alumínio está com espécie trivalente única e em quantidade próxima do limite máximo de substituição. Assim, outros cátions trivalentes podem ser co-substituir o cátion de alumínio e conferir outras características ao material, mesmo com alguma perda de cristalinidade ou estabilidade (LABAJOS & RIVES, 1996; VELU & SWAMY, 1997; NIU et al., 2016; JATAV et al., 2016; SHEKOOHI, 2017).

Inúmeras composições de hidrotalcitas podem ser facilmente obtidas com elevado grau de pureza. Já foram investigados vários métodos de síntese para este material, como síntese hidrotérmica, eletrossíntese, síntese por micro-ondas, método sol-gel, hidrólise por ureia, síntese por sal-óxido e precipitação por hidróxidos. Dependendo da metodologia utilizada, mas também da composição química da hidrotalcita,

diferentes cristalinidades são observadas para os materiais (CARPENTIER et al., 2007; COCHECI et al., 2010; DAZA et al., 2010; WIYANTOKO et al., 2015; BASKARAN et al., 2015).

Entretanto, a estabilidade térmica depende de qual aspecto é requerido para o material. A hidrotalcita carbonatada e hidratada pode resistir à desidratação superficial até 150 °C e ao processo de desidroxilação superficial das lamelas até 300 °C. Estes processos, entretanto, são reversíveis, bastando executar uma digestão a quente, preparando uma suspensão aquosa do material e manter em agitação na temperatura de 80 °C. Mas, há um terceiro evento de descarbonatação do espaço interlamelar, que ocorre associado a desidroxilação interna das lamelas. Este processo dá origem a uma fase não porosa denominada periclase, a qual é dificilmente revertida na estrutura HDL original por digestão a quente (PUTTASWAMY & KAMATH, 1997).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi investigada a influência da co-substituição do alumínio por cátions de ferro (III) e cromo (III) nas características estruturais da hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio obtidas pelo método da precipitação por hidróxidos. A razão molar do cátion divalente magnésio (II) foi fixada em 70 mol% e dos cátions trivalentes em 30 mol%.

Foram utilizados os sais de nitrato de magnésio II hexahidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC, P.A.), nitrato de alumínio III nonaidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (DINÂMICA, P.A.), nitrato de ferro III nonaidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (VETEC, P.A.) e nitrato de cromo III nonaidratado $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (VETEC, P.A.). Para precipitação, foram usados o hidróxido de sódio NaOH (DINÂMICA, P.A.) e como fonte do íon carbonato, foi utilizado o sal de carbonato de sódio Na_2CO_3 (VETEC, P.A.). Três composições foram preparadas, segundo a fórmula geral $Mg_{0,7}Al_{0,1}Fe_{(0,2-x)}Cr_x(OH)_2(CO_3)_{0,15}$, sendo $x = 0$ (HTM7A1F2C0), $x = 0,1$ (HTM7A1F1C1) e $x = 0,2$ (HTM7A1F0C2).

A precipitação das amostras foi executada preparando uma solução mista dos cátions, de acordo com a composição e outra com uma mistura de hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Para cada sistema composicional, ambas as soluções foram adicionadas a um béquer reacional contendo solução de hidróxido de sódio em pH 11 mantido sob agitação vigorosa até total precipitação da referida amostra.

Em seguida, a suspensão obtida foi aquecida a 80 °C e mantida por 6 horas em agitação moderada e decantada até o dia seguinte em temperatura ambiente. Cada amostra foi então filtrada em sistema à vácuo e lavada com água destilada por vários ciclos até que a condutividade da água filtrada apresentasse constância de condutividade iônica. Por fim, o material foi levado à estufa a 100 por 24 horas e levemente desfragmentado em almofariz.

As amostras foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica utilizando um

equipamento da marca TA Instruments, com o módulo TGA-Q50, utilizando razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de 60 mL.min^{-1} . Os difratogramas de raios-x foram obtidos com um equipamento da marca Siemens, modelo D5005, utilizando radiação K- α de Cu filtrada com ferro e modo de varredura teta/2-teta de 5 a $80^{\circ}(2\theta)$ com passo de $0,02^{\circ}(2\theta)$ em um goniômetro vertical. Os padrões de difração obtidos foram analisados por comparação com o banco de dados de difração JCPDS, versão 2003. As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, usando um equipamento da marca BRUKER, modelo VERTEX 70, com detector DLaTGS resfriado com nitrogênio líquido. O espectros de absorção foram coletados com varredura de 450 a 3800 cm^{-1} por 64 ciclos e resolução de 2 cm^{-1} .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são mostradas as imagens das amostras de hidrotalcita carbonatadas obtidas após secagem a 100°C por 24 horas. É possível observar que a cor de cada amostra reflete as cores predominantes do cátion hidratado de ferro (III) alaranjado (amostra HTM7A1F2C0) e crômio (III) azul (amostra HTM7A1F0C2), já que os cátions de magnésio e alumínio hidratados são incolores. Conseqüentemente, a amostra HTM7A1F1C1 apresenta uma cor marrom característica da mistura destas cores isoladas (LIDE, 2007).



Figura 1. Variação de cor das amostras de hidrotalcitas carbonatadas obtidas por secagem a 100°C por 24 horas: a) HTM7A1F2C0, b) HTM7A1F1C1 e c) HTM7A1F0C2.

Estas amostras foram então caracterizadas através de análise termogravimétrica (TG), incluindo a primeira derivada (DTG), são mostradas na Figura 2. Os eventos térmicos observados em todas as amostras estão marcados nos gráficos da DTG. Os dois primeiros eventos (I e II) são associados a dois estágios de desidratação, externo e interno, respectivamente.

O mesmo ocorre para os dois eventos seguintes (III e IV), associados à desidroxilação das lamelas no espaço superficial e interno, respectivamente (RHEE & KANG, 2002). O último evento (V) é associado a descarbonatação e ocorre com caráter cinético (ausência de pico DTG). Os dados quantitativos são apresentados nas caixas de texto inserido nos gráficos.

É possível observar pelo evento II, que a amostra sem crômio (HTM7A1F2C0) possui predominância de água de hidratação interlamelar (2.a). Isto pode estar associado a um efeito causado pelo ferro (III), uma vez que este pico DTG decresce com a quantidade de ferro (III), como observado pela amostra HTM7A1F1C1 (2.b) e também pela ausência de ferro (III) na amostra HTM7A1F0C2 (2.c).

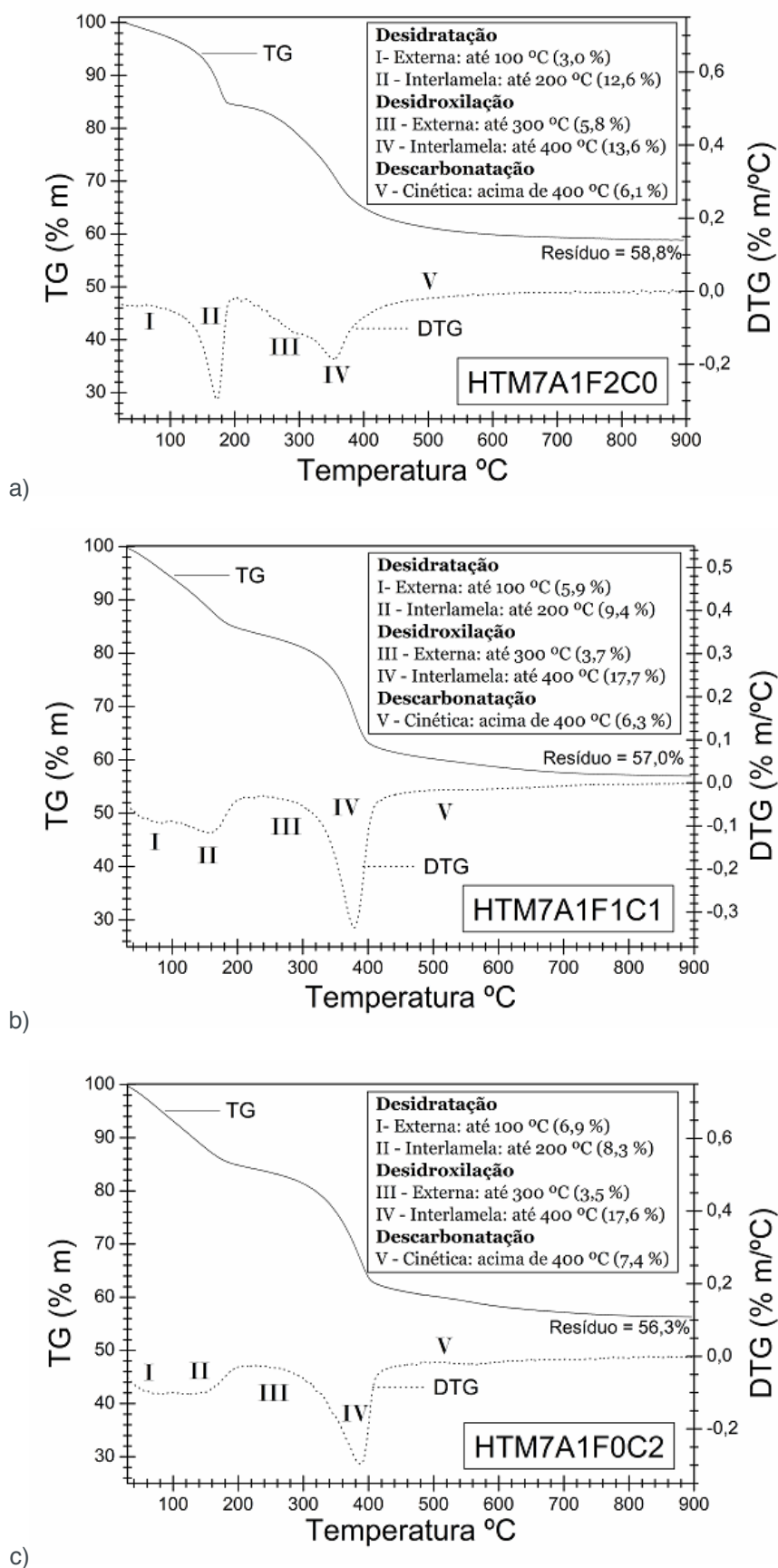


Figura 2. Análise termogravimétrica das amostras de hidrotalcitas carbonatadas obtidas após

secagem a 100 °C por 24 horas: a) HTM7A1F2C0, b) HTM7A1F1C1 e c) HTM7A1F0C2.

Por outro lado, os hidróxidos lamelares internos são estabilizados pelo crômio (III), já que o pico DTG deste evento (IV) se desloca para temperaturas maiores na amostra HTM7A1F0C2. A presença de crômio (III) parece também estabilizar a estrutura HDL frente à descarbonatação, pois a perda de massa do quinto evento aparece destacada e com maior caráter cinético do que na amostra sem crômio HTM7A1F2C0. Este efeito e toda a análise comparativa das perdas de massa para cada evento térmico em função da presença de ferro (III) e crômio (III) podem ser observados na Figura 3.

Para o evento I, associado à desidratação superficial em baixa temperatura, as amostras contendo ferro (III) apresentam menor perda de massa, mas inverte de comportamento para o segundo evento, associado a desidratação do espaço interlamelar. Já para o processo de desidroxilação da superfície externa, as amostras contendo crômio (III) apresentam menor perda de massa, sendo também observada uma inversão de comportamento para o quarto evento. Por fim, observa-se que a presença de crômio torna a quantidade de carbonato no espaço interlamelar mais estável, com perda crescente para a quantidade maior de crômio (III).

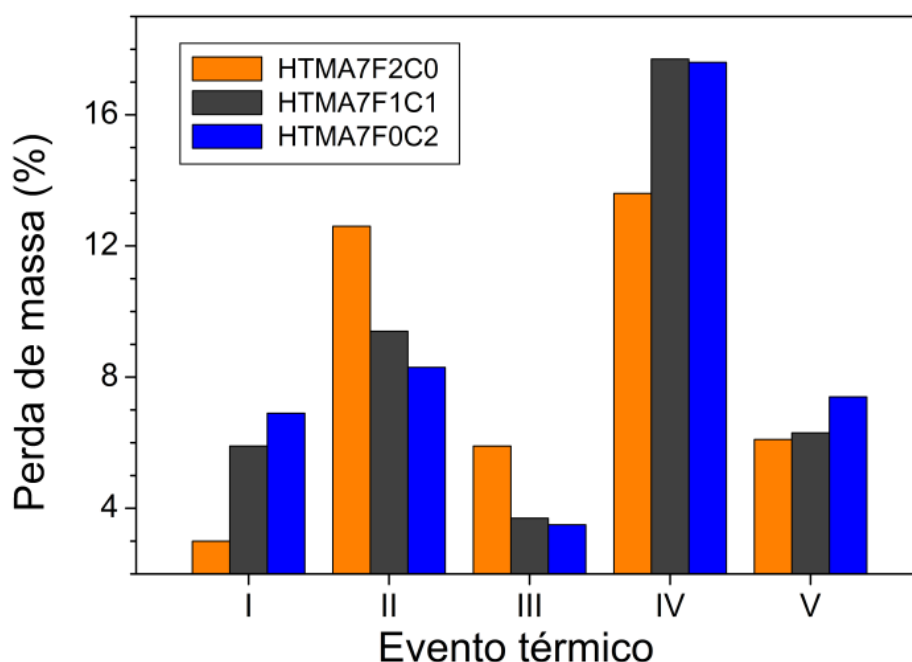


Figura 3. Resumo das perdas de massa para cada processo de decomposição.

Na Figura 4 são observados os padrões de difração de raios X para estas três amostras. Para todas as amostras, independente da composição, o conjunto de picos de difração remetem à formação do hidróxido duplo lamelar com estrutura romboédrica e grupo espacial R-3m, de acordo com o banco de dados de difração JCPDS, em sua ficha de número 89-5434, referente à Hidrotalcita Carbonatada de Magnésio e Alumínio.

No entanto, a presença de cromo parece reduzir mais acentuadamente o ordenamento de longo alcance (picos em baixo ângulo 003 e 006) na direção perpendicular as lamelas (ao longo do eixo c), o que reflete as características do espaço interlamelar. Este efeito de desalinhamento das lamelas provocado por distorções associadas ao espaço interlamelar é denominado efeito turbostrático (PAKRASH et al., 2000).

A pureza de fase para todas as amostras reflete que o processo de purificação da amostra por controle de condutividade foi efetivo, não havendo a fase residual nitrato, muito comum em trabalhos da literatura para hidrotalcitas obtidas por precipitação por hidróxidos a partir de precursores de nitratos metálicos (BASTIANI et al., 2004; PEROTTI et al., 2014 REYES et al., 2014). Esta fase residual, caso estivesse presente em qualquer das amostras, poderia ser identificada por um pico agudo em torno de $29,8^\circ(2\theta)$, de acordo com a ficha JCPDS de número 89-2828.

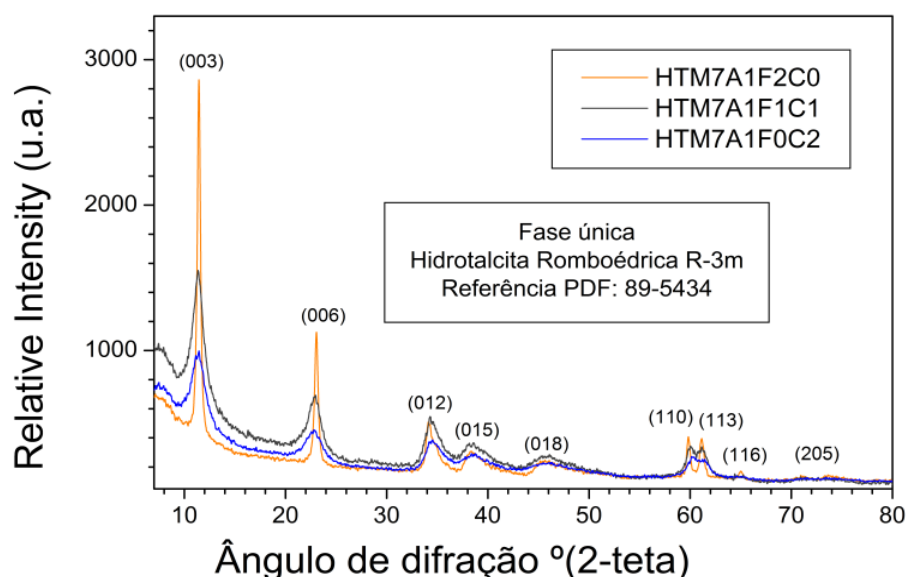


Figura 4. Padrões de Difração de raios X (DRX) para as amostras de hidrotalcitas.

Os espectros de absorvância destas amostras (Figura 5) foram interpretados com base na literatura (LOPEZ et al.; 1997; ONO & HATTORI, 2011) e é possível observar que a intensidade da banda alargada de estiramento OH (I) diminui com o aumento de cromo (III).

A banda de vibração do carbonato (II) não se altera, mas a banda do íon carbonato coordenado à água (III) decresce proporcionalmente à banda de estiramento OH. A banda associada à vibração de hidróxidos em ponte (banda IV) sofre também redução significativa para as amostras contendo cromo, enquanto a bandas de vibração de metal-hidróxido (banda V) parece sofrer menor redução.

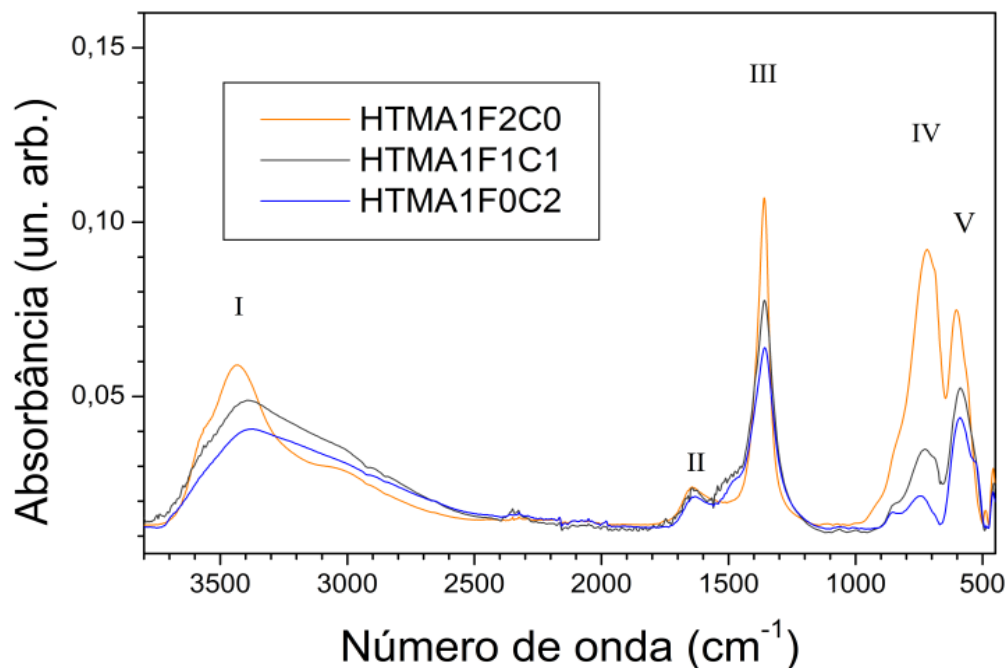


Figura 5. Espectros de adsorção na região do infravermelho médio, com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de hidrotalcitas.

4 | CONSIDERAÇÕES PERTINENTES

O método de síntese utilizado para obtenção das amostras utilizando o controle de condutividade durante o processo de purificação permitiu obter amostras de composições variadas com grande pureza de fase. Estas características permitiram investigar o material estruturalmente e correlacionar com confiabilidade a composição de cada amostra com a estabilidade térmica frente a diferentes processos de decomposição por tratamento térmico.

5 | SUPORTE FINANCEIRO E AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa concedidas.

REFERÊNCIAS

BASKARAN, T.; CHRISTOPHER, J.; SAKTHIVEL, A. Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials, **RSC Advances**, v. 5, p. 98853-98875, 2015.

BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; SANTOS, I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 193-202, 2004.

BHANAWASE, S. L.; YADAV, G. D. Novel silica encapsulated Cu-Al hydrotalcite catalyst: Oxidative

decarboxylation of vanillyl mandelic acid to vanillin in water at atmospheric pressure. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12899-12908, 2017.

BELLOTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, J. L. D.; ELKAÏN, E. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8535-8542, 1996.

CARPANI, I.; BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; TONELLI, D. Intercalation of iron(III) hexacyano complex in a Ni,Al hydrotalcite-like compound. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7265- 7269, 2006.

CARPENTIER, J.; SIFFERT, S.; LAMONIER, J.F.; LAVERSIN, H.; ABOUKAIS, A. Synthesis and characterization of Cu–Co–Fe hydrotalcites and their calcined products. **Journal of Porous Materials**, v. 14, n. 1, p. 103-110, 2007.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.

COCHECI, L.; BARVINSCHI, P.; PODE, R. ; POPOVICI, E.; SEFTEL, E. M. Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater. **Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara, ROMANIA Series of Chemistry and Environmental Engineering**, v. 55(69), n. 1, p. 40-45, 2010.

DAZA, C. E.; CABRERA, C. R.; MORENO, S.; MOLINA, R. Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method. **Applied Catalysis A General**, v. 378, n. 2, p. 125-133, 2010.

DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; GALVEZ, M. E.; DA COSTA, P. A Short Review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane, **Catalysts**, v. 7, p. 32, 2017.

DEL ARCO, M.; MALET, P.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. Synthesis and Characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 624-633, 1999.

HAFSHAH, H.; PRAJITNO, D. H.; ROESYADI, A. Synthesis and characterization of Ni/hydrotalcite and Its application in hydrocracking calophyllum inophyllum oil. **The Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 5, n. 3, p. 182-188, 2016.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, Powder Diffraction File 2003.

JATAV, J.; JATAV, R.; BHARDWAJ, S. K.; SAHU, P. K.; KUMAR, K. Synthesis and characterization of hydrotalcites. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 2, p. 678-696, 2016.

LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Thermal evolution of chromium(III) ions hidrotalcite like compounds. **Inorganic Chemistry**, v.35, n. 18, p. 5313-5318, 1996.

LIDE, D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th Edition, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

LOPEZ, T.; BOSCH, P.; ASOMOZA, M.; GOMEZ, R.; RAMOS, E. DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. **Materials Letters**, v. 31, n. 3-6, p. 311-316, 1997.

- NIU, M.; QIU, M.; HAN, Q.; WANG, Y. The influence on synthesising Mg-Al hydrotalcite by using different Mg and Al sources as the precursors. **American Chemical Science Journal**, v. 15, n. 3, p. 1-7, 2016.
- ONO, Y.; HATTORI, H. **Solid Base Catalysis**. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha, p. 421, 2011.
- OOKUBO, A.; HAYASHI, H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite like compound. **Langmuir**, v. 9, n. 5, p. 1418-1422, 1993.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: uma Revisão, **HOLOS**, v. 5, n. 29, p. 98-106, 2013.
- PEROTTI, G. F.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Bacterial cellulose as a template for preparation of hydrotalcite-like compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1647-1655, 2014.
- PRAKASH, A. S.; KAMATH, V.; HEGDE, M. S. Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 13, p. 2189-2197, 2000.
- PUTTASWAMY, N. S.; KAMATH, V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides a thermogravimetric study. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, n. 9, p. 1941-1945, 1997.
- REYES, I. C.; SALMONES, J.; ZEIFERT, B.; CONTRERAS, J. L.; ROJAS, F. Transesterification of canola oil catalized by calcined Mg-Al hydrotalcite doped with nitratine. **Chemical Engineering Science**, v. 119, n. 8, p. 174-181, 2014.
- RHEE, S. W.; KANG, M. Kinetics on dehydration reaction during thermal treatment of MgAl-CO₃-LDHs. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 4, p. 653-657, 2002.
- RÍOS, E.; HERNÁNDEZ, M.; IBARRA, I. A.; GUZMÁN, A.; LIMA, E. Hydrotalcite-quinolinate composites as catalysts in a coupling reaction. **Chemistry Central Journal**, n. 10, n. 68, 2016.
- SHEKOOHI, K.; HOSSEINI, F. S.; HAGHIGHI, A. H.; SAHRAYIAN, A. Sahravian, A. Synthesis of some Mg/Co-Al Type nano hydrotalcites and characterization. **Methods X**, v. 4, p. 86-94, 2017.
- SHEN, J.; KOBE, J. M.; CHEN, Y.; DUMESIC, J. A. synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites. **Langmuir**, v. 10, n.10, p. 3902-3908, 1994.
- TAMURA, H.; CHIBA, J.; ITO, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S.; MAWATARI, Y.; TABATA, M. Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion Exchange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p. 648-654, 2006.
- TIMOFEEVA, M. N.; KAPUSTIN, A. E.; PANCHENKO, V. N.; BUTENKO, E. O.; KRUPSKAYA, V. V.; GIL, A.; VICENTE, M. A. Synthetic and natural materials with the brucite-like layers as high active catalyst for synthesis of 1-methoxy-2-propanol from metanol and propylene oxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 22-30, 2016.
- VELU, S.; SWAMY, C. S. Effect of substitution of Fe³⁺/Cr³⁺ on the alkylation of phenol with methanol over magnesium-aluminium calcined hydrotalcite. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, n. 1-2, p. 81-91, 1997.
- ZHOU, W. Y.; PAN, J. G.; WU, Z.; QIAN, J. F.; HE, M. Y.; CHEN, Q. Efficient catalytic oxidation of alcohol to carbonyl compounds over CoFe hydrotalcites. **RSC Advances**, v. 6, p. 84106-84112, 2016.

WANG, J.; XU, A.; JIA, M.; BAI, S.; CHENGA, X.; ZHAORIGETU, B. Hydrotalcite supported Pd-Au nanocatalysts for Ullmann homocoupling reactions at low temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 1905-1908, 2017.

WIYANTOKO, B.; KURNIAWATI, P.; PURBANINGTIAS, T. E.; FATIMAH, I. Synthesis and Characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. **Procedia Chemistry**, v.17 p. 21-26, 2015.

YANG, C.; LIAO, L.; LV, G.; WU, L.; MEI, L.; LI, Z. Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 479, p. 115-120, 2016.

CATALISADORES DE ARGILA BENTONÍTICA Na³⁵ PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alan Gabriel Adamczewski

Programa Pós-Graduação em Química Aplicada,
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta
Grossa – Paraná

Edson Cezar Grzebielucka

Programa Pós-Graduação em Química Aplicada,
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta
Grossa – Paraná

Eder Carlos Ferreira de Souza

Programa Pós-Graduação em Química Aplicada,
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta
Grossa – Paraná

Maria Elena Payret Arrúa

Programa de Pós-Graduação em Bioenergia,
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta
Grossa – Paraná

André Vitor Chaves de Andrade

Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física,
Universidade Estadual de Ponta Grossa – Paraná

Sandra Regina Masetto Antunes

Programa Pós-Graduação em Química Aplicada,
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta
Grossa – Paraná

RESUMO: A produção mundial de biodiesel é baseada, principalmente, na reação de transesterificação em meio homogêneo. Contudo apesar de altas taxas de conversão, estes apresentam algumas desvantagens, como etapas mais onerosas na separação e purificação do biodiesel. Nesse aspecto, o

emprego de catalisadores sólidos heterogêneos representa uma solução alternativa para esses problemas. Entre estes catalisadores encontram-se os materiais argilosos que apresentam grande potencial na aplicação de reações orgânicas, entre as quais a reação de esterificação. Portanto, o objetivo deste trabalho foi obter argila modificada pelo método de ativação ácida visando sua utilização em reação de esterificação de ácidos graxos. A argila utilizada foi a Bentonita. As amostras ativadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo com acoplamento de acessório de Espectroscopia de Energia Dispersiva, Difração de Raios X, Ressonância Magnética Nuclear ²⁷Al. Observou-se pelas análises dos resultados que o tratamento ácido ocasionou alterações estruturais no material argiloso. As amostras tratadas com H₂SO₄ apresentaram as maiores modificações, quando comparadas as tratadas com HCl. Nas reações de esterificação de ácido oleico, as argilas ativadas apresentaram uma atividade catalítica superior àquela demonstrada pela amostra natural. Os produtos da reação de esterificação por catálise heterogênea com as argilas ativadas foram superiores a 85 %. Portanto, as modificações ocasionadas pela ativação foram vantajosas para o processo de catálise.

PALAVRAS-CHAVE: Ativação ácida,

ABSTRACT: The world production of biodiesel is based mainly on the transesterification reaction in homogeneous medium. However, despite high conversion rates, this presents some incompatibilities, causing more costly steps in the separation and purification of biodiesel. In this aspect, the use of heterogeneous solid catalysts is an alternative solution to solve these problems. Among these catalysts are the clay materials that have a prominent catalytic activity, with potential application in organic reactions, including the esterification reaction. Therefore, the objective of the project was to modify the clay by acid activation method and subsequent application in oleic acid esterification reaction. The clay used was the clay. The activated samples were properly characterized through field effect Scanning Electronic Microscopy with accessory Energy Dispersive Spectroscopy coupled, X-Ray Diffraction, and Nuclear Magnetic Resonance ^{27}Al . After the treatment, structural transformations were observed to occur in the clay material. The products of the esterification reaction by heterogeneous catalysis with the activated clays were higher than 85 %. Therefore, the modifications caused by the activation were advantageous for the catalysis process.

KEYWORDS: acid activation, catalysts, esterification, biofuel

1 | INTRODUÇÃO

Devido as suas propriedades peculiares como alta capacidade de troca catiônica e substituição isomórfica, as Bentonitas são utilizadas em uma vasta gama de aplicações industriais, tais como adsorventes, catalisadores, agentes bactericidas, agente clarificante no refino de óleos (Silva e Ferreira, 2008; Foletto et al., 2013; Bendou e Amrani, 2014). Bentonita é um argilomineral do tipo 2:1 pertencente ao grupo das esmectitas dioctaédricas, composta de camadas sobrepostas de aluminossilicatos. Os tetraedros de silício e octaedros de alumínio estão interconectados pelo compartilhamento de O^{2-} nas arestas e vértices do poliedro, de tal maneira que uma camada de alumínio é intercalada entre duas camadas de silício tetraédrico, formando a composição Si-Al-Si (T-O-T) (Leite et al., 2008; Faghihian e Mohammadi, 2013). Em amostras naturais é comum ser observado a substituição parcial de íons Al^{3+} por $\text{Fe}^{2+/3+}$ e Mg^{2+} na folha octaédrica, e, mais raramente de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica. Devido a essa substituição, há a geração de uma carga negativa sobre as camadas da argila, sendo está balanceada pela presença de íons trocáveis no espaço interlamelar (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) (Faghihian e Mohammadi, 2013; Jeenpadiphat e Tungasmita, 2014).

É de conhecimento comum que argilas naturais apresentam um baixo potencial catalítico em reações orgânicas e baixa capacidade de adsorção (Moronta et al., 2002; Rodrigues et al., 2006). Essas características podem ser aprimoradas através do tratamento dessas argilas com ácidos inorgânicos fortes. Quando em cotanto com

uma solução ácida aquecida, íons H^+ “atacam” a folha octaédrica, ocasionando a exposição e lixiviação de íons Al^{3+} , $Fe^{2+/3+}$ e Mg^{2+} . Isso proporciona modificações na estrutura, na composição química e nas propriedades físicas da argila (Kooli e Jones, 1997; Foletto et al., 2001; Wu et al., 2006; Aung et al., 2014). Como consequências há o aumento da área superficial e do diâmetro do volume do poro. Contudo o aprimoramento das propriedades catalíticas e texturais (área superficial e volume do poro) dependerão do tipo e concentração do ácido inorgânico utilizado nos ensaios, da temperatura e tempo da ativação, assim como da relação argila/ H_3O^+ (Liang et al., 2010; Faghihian e Mohammadi, 2013; Zatta et al., 2013).

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do ^{27}Al (RMN) é reconhecida como importante técnica complementar às técnicas de difração tradicionais, sendo as vezes indispensáveis para melhor compreensão do material analisado. RMN é uma técnica sensível a ordenamento a curto alcance, geometrias e simetrias locais, enquanto estudos de difração de raios X apresentam uma maior alcance de periodicidade e ordenamento (Guarino et al., 1997).

Neste estudo foi investigado o efeito da ativação ácida, empregando HCl e H_2SO_4 em concentrações e tempos diferentes, na composição e estrutura química da argila Bentonita. Para elucidação dos efeitos decorrentes da ativação ácida foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e 1H (RMN ^{27}Al e RMN 1H).

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

A Bentonita Na35 foi obtida da região de Novo Hamburgo – RS, Brasil, na forma sódica, com composição química de (m/m): 60,29 % SiO_2 , 18,18 % Al_2O_3 , 5,21 % Fe_2O_3 , 1,67 % CaO , 3,14 % Na_2O , 0,82 % K_2O , 0,02 % MnO_2 , 0,37 % TiO_2 , 1,14 % MgO , 0,05 % P_2O_5 . O H_2SO_4 (95-98 %, Química Moderna) e HCl (37 %, Biotec). Ambos reagentes apresentam grau analítico.

2.2 Ativação ácida

A Bentonita Na35 foi previamente preparada para ativação pela secagem ao ar e moagem até obtenção de tamanho de partícula de 0,075 nm. As ativações foram feitas empregando diferentes ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4), em diferentes concentrações (3 mol L^{-1} e 6 mol L^{-1}). A Bentonita ativada foi preparada pelo refluxo com H_2SO_4 e HCl, na temperatura de 90 °C em banho maria por 1 a 3 horas, sendo a razão Bentonita/ácido de 1,0 g:10 mL, em balão de fundo redondo. Posteriormente, a mistura foi separada por filtração a vácuo, sendo lavada com água deionizada até remoção total de íons Cl^- ou . O produto final foi seco em estufa a 100°C por 12 horas.

A Tabela 1 resume as condições experimentais de ativação ácida e a nomenclatura adotada.

Amostra	Ácido	Concentração (mol L ⁻¹)	Tempo (h)
C31	HCl	3	1
C33	HCl	3	3
C61	HCl	6	1
C63	HCl	6	3
S31	H ₂ SO ₄	3	1
S33	H ₂ SO ₄	3	3
S61	H ₂ SO ₄	6	1
S63	H ₂ SO ₄	6	3

Tabela 1. Nomenclatura adotada para cada condição de ativação ácida da argila Bentonita.

2.3 Reação de esterificação

As reações foram processadas em um reator, a pressão interna do copo (100 mL) de reação correspondeu à pressão de vapor do álcool metílico empregado na reação, pressão autógena. O catalisador empregado nos ensaios foi removido por centrifugação e o excesso de álcool foi recuperado utilizando-se rota evaporador. As condições reacionais empregadas foram as mesmas em todos os ensaios. As condições empregadas foram: tempo de 2 horas de reação sob agitação automatizada de 500 rpm, temperatura de 150 °C, e 10% (m/m) de catalisador, e razão molar álcool: ácido graxo de 1:9 (Zatta et al., 2012).

2.4 Caracterização

Os difratogramas das amostras ativadas foram obtidos com difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV com fonte de radiação de cobre CuK α = 1,5418 Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 KV e as medidas foram adquiridas a uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e passo de 0,02 graus.

As medidas de Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) e as microanálises obtidas pela técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram obtidas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo (FEG-SEM), modelo Mira 3 LMH, com sistema de microanálise EDS, com uma tensão de 15 kV. As amostras foram depositadas sobre porta amostras com fita adesiva de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro pela técnica de *Sputtering*.

Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido de ²⁷Al foram implementados num espectrômetro Ascend 400-Bruker correspondendo uma sonda de sólidos de 4 mm *broad band* na configuração de sólidos. A frequência de Larmor dos núcleos de ²⁷Al no campo magnético de 9,4 Tesla foi 104,2613 MHz. Os deslocamentos químicos foram referenciados em relação ao sinal de AlCl₃ sólido em 0,00 ppm.

As amostras ativadas foram acondicionadas em rotores de zircônio de 4 mm

de diâmetro e giradas no ângulo mágico de $54,74^\circ$ em velocidade de 15 kHz para aquisição dos espectros de ^{27}Al . Os espectros de RMN de ^{27}Al foram obtidos através de pulsos de excitação de 90° com duração de $12,75\ \mu\text{s}$, tempo de aquisição de 0,40 s, intervalo de relaxação de 1,0 s, janela espectral de $\sim 390\ \text{ppm}$ e acúmulo de 256 transientes.

A taxa de conversão das amostras em biodiesel foi determinada por RMN ^1H . As taxas de conversões à ésteres metílicos foram determinadas comparando-se as áreas dos sinais em 0,88 ppm, característicos dos grupos metila terminal, presentes tanto no ácido graxo quanto no éster correspondente, e 3,66 ppm referente ao grupo metoxila, presente somente no éster metílico (Barison et al., 2010).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 1 são comparados os difratômetros de raios X das amostras de Bentonita pura após ativação ácida. Foram observadas as presenças de fases cristalinas correspondentes a da montmorilonita, quartzo e albita, um tipo de feldspato. Estas fases já eram previstas, pois são fases cristalinas comumente encontradas em argilas bentoníticas.

O primeiro pico em $2\theta \approx 6,4^\circ$ corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) da argila que pode ser calculado através da Lei de Bragg (Cullity, 2011). Os valores dos espaçamentos interlamelares das amostras estão apresentados na Tabela 2. Segundo a literatura, quando o cátion intercalar é Na^+ , o espaçamento basal pode ser de aproximadamente $12,5\ \text{Å}$ e, no caso de o cátion intercalar ser Ca^{2+} , o espaçamento é de $15,5\ \text{Å}$ (Silva e Ferreira, 2008). Como pode ser observado nos difratogramas de raios X, Figura 1, com a ativação ácida ocorre uma diminuição na intensidade dos picos, provavelmente, devido à mudanças estruturais que ocorrem com a mesma. Esta mudança é mais acentuada nas amostras tratadas com ácido sulfúrico, Figura 1 (b). Esta mudança estrutural deve-se ao fato que no processo de ativação os íons H_3O^+ substituem os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar, além de atacarem grupos OH estruturais. As lamelas são atacadas por íons hidroxônios superficiais e por prótons hidratados interlamelares. A desidroxilação resultante é acompanhada com a sucessiva lixiviação de íons coordenados octaédricamente.

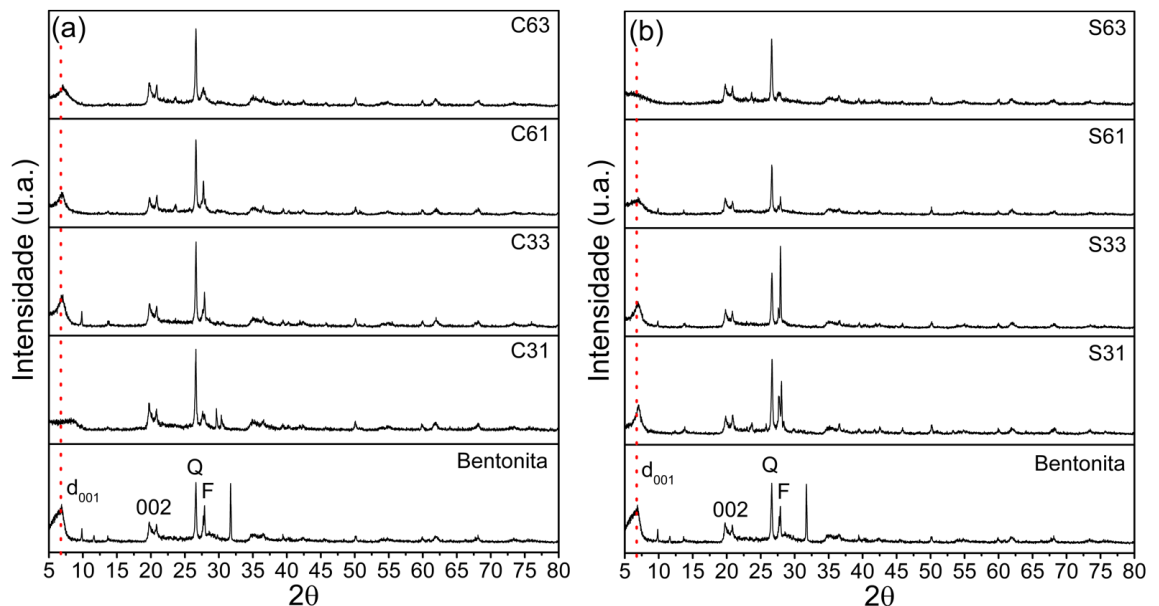


Figura 1. Difratogramas de raios X comparando os efeitos do tempo e concentração dos ácidos (a) HCl e (b) H_2SO_4 na argila pura Bentonita. Onde F e Q são as fases Feldspato e Quartzo, respectivamente.

Amostra	d (Å)	
	001	060
Pura	14,78	1,52
C31	14,84	1,51
C33	14,78	1,50
C61	12,56	1,50
C63	15,03	1,49
S31	12,71	1,48
S33	13,19	1,51
S61	14,34	1,48
S63	13,34	1,50

Tabela 2. Valores da distância basal d_{001} e d_{060} para amostras antes e após a ativação com HCl e H_2SO_4 .

As demais reflexões (não basais) não apresentam grandes discrepâncias em relação ao processo de ativação ácida. Isso se deve, possivelmente, à ocorrência preferencial da lixiviação de cátions da folha octaédrica da estrutura da montmorilonita, desta maneira, levando à formação de sílica amorfa. Resultados similares foram descritos na literatura com a Bentonita Unye (Caglar et al., 2009).

O tratamento com ácidos inorgânicos entre outras consequências ocasiona a destruição parcial do sítio octaédrico devido ao ataque de íons H_3O^+ aos grupos OH^- estruturais. Isso proporciona a exposição e consequente liberação de cátions presentes nesse sítio (Al^{3+} , Mg^{2+} , $Fe^{3+/2+}$).

A degradação da estrutura lamelar aumenta com a severidade do tratamento ácido, principalmente com H_2SO_4 . De acordo com Bertella et al. (2010), as maiores

ordens de reflexões hkl são menos afetadas tendo a preservação da intensidade destas reflexões. As amostras tratadas com HCl foram mais resistentes ao tratamento, fato evidenciado pela conservação parcial das reflexões basais presentes na amostra Figura 1 (a).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 2 estão agrupadas as imagens de MEV para as amostras de Bentonita pura e após ativação ácida. A amostra pura, Figura 2 (a), apresenta uma típica morfologia lamelar (na forma de folhas), característica dos filossilicatos. Outra característica é a presença de pequenos e grandes aglomerados.

Comparativamente, enquanto a amostra natural apresenta agregados compactos empilhados, as amostras ativadas apresentam agregados lamelares similares a flocos e folhas em empilhamentos menos compactos. Pérez et al. (2014) observaram em estudos com filossilicatos mudanças morfológicas similares, agregados de partículas com formas bem definidas, regulares e planas.

Segundo Steudel et al. (2009b) a desordem no empilhamento das folhas no material montmorilonítico pode ser explicada de diferentes maneiras. Uma razão pode ser a distribuição de carga nas folhas octaédrica e tetraédricas. Altos teores de substituições na folha tetraédrica causa distorções na estrutura do cristal e um enfraquecimento na ligação entre as camadas. Outra razão é a permuta de cátions na região interlamelar por prótons durante o tratamento ácido e a protonação de grupos Si-O da folha tetraédrica em baixo pH (< 2) (Steudel et al., 2009b).

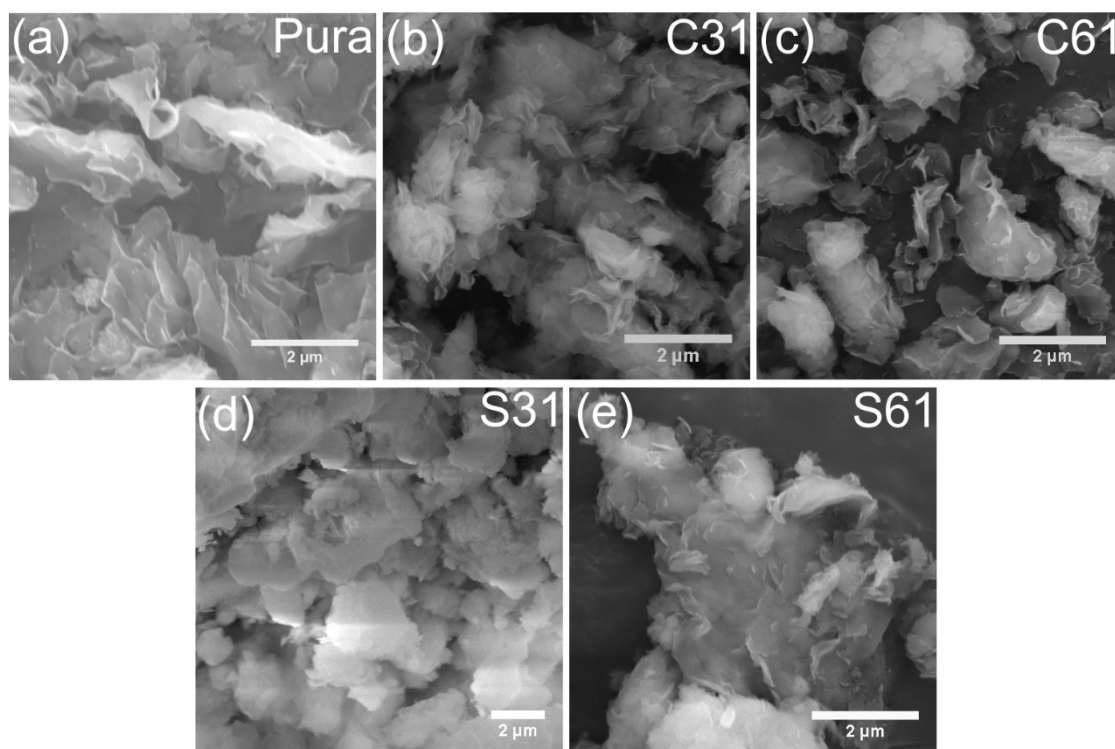


Figura 2. Imagens obtidas por MEV comparando amostras de Bentonita (a) pura e ativadas por 1h com HCl, (b) C31 e (c) C61 e, em H₂SO₄ (d) S61 e (e) S61.

Na Tabela 3 estão listados as porcentagens atômicas da análise química obtida por EDS antes e após o processo de ativação ácida. As diferenças mais perceptíveis estão relacionadas aos elementos Al, Si, Na e Fe. Uma das principais consequências da ativação ácida é a lixiviação de cátions do sítio octaédrico da argila. Como há uma maior destruição desse sítio, ocorre uma perda acentuada de íons Al^{3+} , corroborando com os dados da Tabela 3.

Os cátions Mg^{2+} coordenados octaédricamente são preferencialmente liberados/lixiviados por HCl em comparação com Fe^{3+} e Al^{3+} , devido a este estar num ambiente mais negativo (mais polarizado).

O modelo de dissolução e delaminação de argilominerais expansíveis proposto por Steudel et al. (2009b), sugere que as principais consequências decorrentes da ativação ácida em argilominerais está associada à troca de cátions trocáveis por prótons e a gradual redução da folha octaédrica. As partículas começam a cisão dentro da folha octaédrica. A desintegração da folha octaédrica está associada com a formação de camadas, as quais são constituídas de folhas tetraédrica conectadas por prótons, água e cátions interlamelares remanescentes (Steudel et al., 2009b). As folhas tetraédricas remanescentes de argilominerais expansíveis estão conectados por íons H^+ assim como por cátions interlamelares e fragmentos das folha octaédrica (Steudel et al., 2009a).

Amostra	Elemento (%atômica)							
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
Pura	63,12	2,24	1,06	8,18	23,18	0,14	0,24	1,69
C31	71,13	0,17	0,68	6,45	20,23	0,07	0,01	1,15
C31	71,13	0,17	0,68	6,45	20,23	0,07	0,01	1,15
C33	71,44	0,03	0,62	5,02	21,79	0,04	0,00	0,73
C61	70,15	0,07	0,83	6,77	20,90	0,07	0,00	1,21
C63	68,47	0,13	0,78	6,61	22,30	0,09	0,13	1,06
S31	64,33	0,03	0,34	8,06	24,28	0,08	0,16	1,35
S33	64,58	0,27	0,79	7,23	25,70	0,31	0,10	1,05
S61	64,40	0,06	0,87	7,95	23,77	0,13	0,15	1,29
S63	70,34	1,21	0,37	5,98	20,52	0,01	0,12	0,68

Tabela 3. Porcentagens atômicas dos elementos das amostras antes e após o processo de ativação com HCl e H_2SO_4 .

3.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (RMN ^{27}Al)

O espectro de RMN ^{27}Al para a Bentonita pura (Figura 3) mostra o alumínio em dois ambientes distintos, um centrado em 58 ppm, decorrente da presença de Al^{IV} (tetraédrico) e outro próximo de 2,10 ppm, oriundo da presença de Al^{VI} (octaédrico) (Breen et al., 1995).

O espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al para amostra natural de Bentonita apresenta três sinais. O primeiro em 2,10 ppm é atribuído ao alumínio

presente na folha octaédrica (Al^{VI}) do material argiloso, correspondendo a um ambiente $\text{Al}(\text{OAl})_4$. O segundo em 58 ppm é oriundo da espécie de alumínio tetraédrico (Al^{IV}), característico de um ambiente $\text{Al}(\text{OSi})_4$. O terceiro sinal, o menos proeminente, é característico da substituição de Si por Al na folha tetraédrica, sendo o deslocamento químico geralmente entre 67-69 ppm (Wijzen et al., 1998; He et al., 2002).

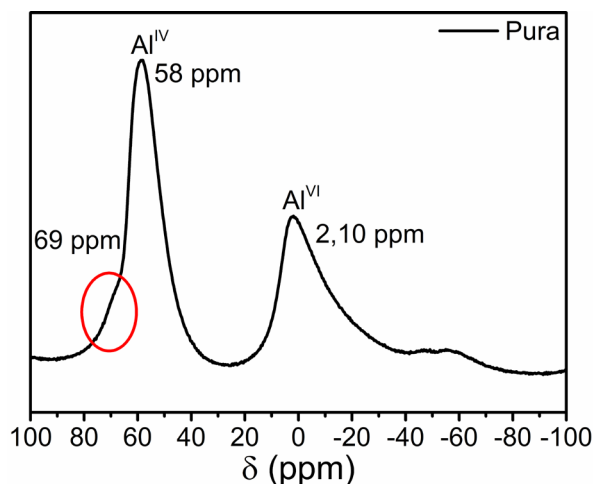


Figura 3. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al da amostra da argila Bentonita natural anterior ao tratamento ácido.

Na Figura 4 (a) e (b) são comparados os efeitos da concentração e tempos de ativação ácida com HCl e H_2SO_4 . Após as ativações ocorreu a inversão das intensidades dos sinais dos sítios de alumínio, onde a intensidade do Al^{VI} em todas amostras foi relativamente superior ao da amostra natural, Figura 4 (c) e (d). O oposto foi observado em relação as intensidades do Al^{IV} , observando-se um decréscimo na intensidade do sinal, Figura 4 (e) e (f), com exceção das amostras S31 e S61. Essas observações são decorrentes da dissolução de Al da folha octaédrica.

Resultados presentes na literatura sugerem que Al^{IV} pode estar localizado em três sítios diferentes em montmorilonitas não tratadas e montmorilonitas tratadas com ácido: (i) na folha Si-O com a troca de Al por Si; (ii) na rede de sílica tridimensional; (iii) na folha Al-O octaédrica como resultado da perda de água estrutural (He et al., 2002).

O ombro observado em 69 ppm para a Bentonita pura desapareceu após o tratamento ácido, conforme ilustrado no detalhe da Figura 4 (e) e (f). A causa desse desaparecimento é lixiviação de cátions Al^{3+} , os quais estavam substituindo íons Si^{4+} nessa folha.

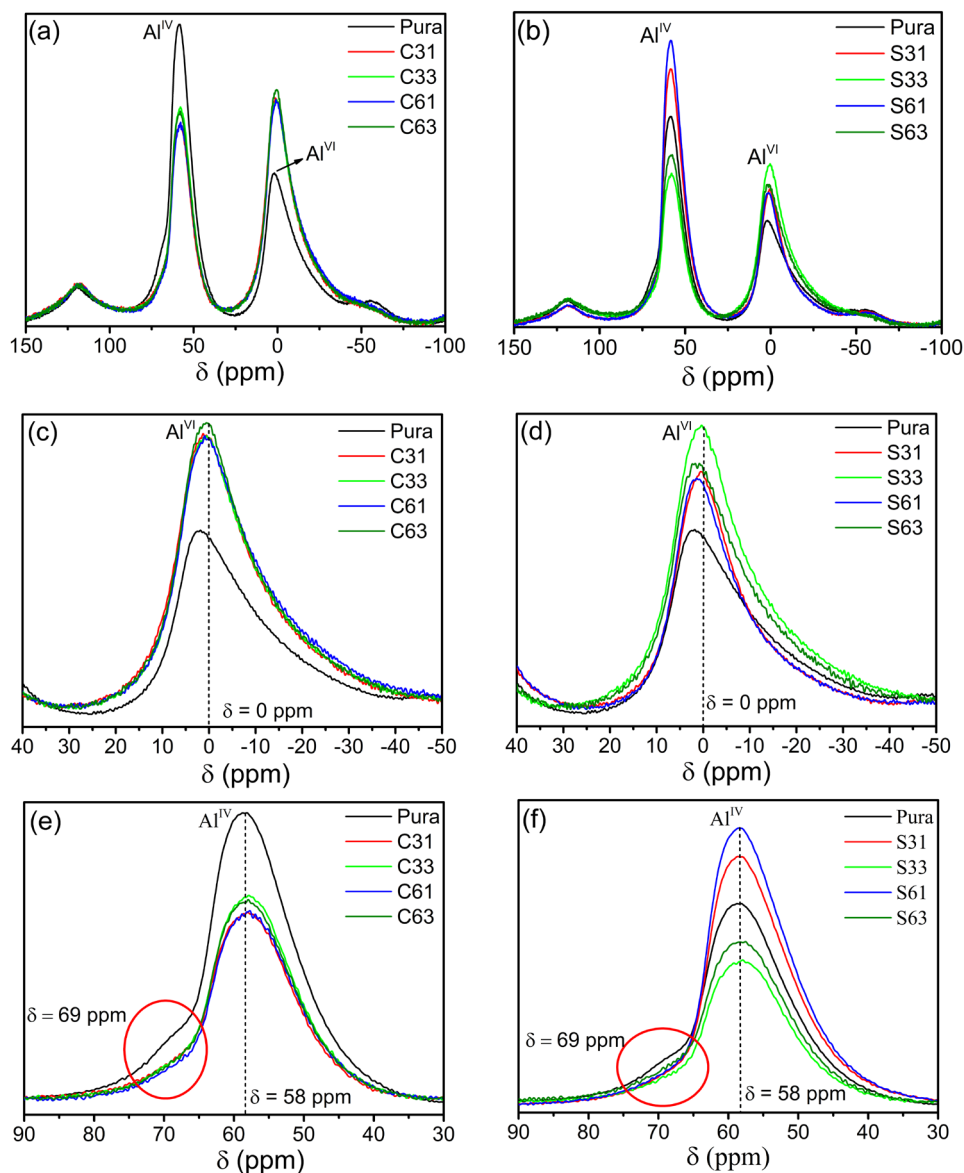


Figura 4. Espectros de MAS RMN ^{27}Al comparando o efeito da concentração e do tempo de ativação ácida da Bentonita (a) com HCl e (b) com H_2SO_4 . Destaque para os sítios octaédrico (Al^{VI}) de alumínio após ativação (c) com HCl e (d) com H_2SO_4 . E para os sítios tetraédricos (Al^{IV}) de alumínio após ativação (e) com HCl e (f) com H_2SO_4 .

Na Figura 5 são comparados as taxas de conversão da reação de esterificação obtidos a partir da análise de RMN ^1H . A amostra natural apresentou baixo valor de conversão catalítica na reação de esterificação de ácidos graxos. Trabalhos similares relatados na literatura também corroboram os resultados obtidos, nos quais amostras de argilominerais naturais (sem modificação) apresentaram uma baixa taxa de conversão (Do Nascimento et al., 2011; Jeenpadiphat e Tungasmita, 2013; 2014).

A ativação da argila Bentonita com ácido clorídrico e ácido sulfúrico, em diferentes condições, alterou as propriedades estruturais da mesma. A qual foi mais notável nas amostras ativadas com maior concentração de ácido sulfúrico e tempo reacional. Para ativações com H_2SO_4 , foram observadas alterações e modificações mais significativas em sua estrutura. Entre as amostras avaliadas, S31e S33 apresentaram maior atividade catalítica na esterificação do ácido oleico. Este material

foi mais efetivo devido as condições mais brandas de ativação o que propiciou uma menor lixiviação e espécies ativas.

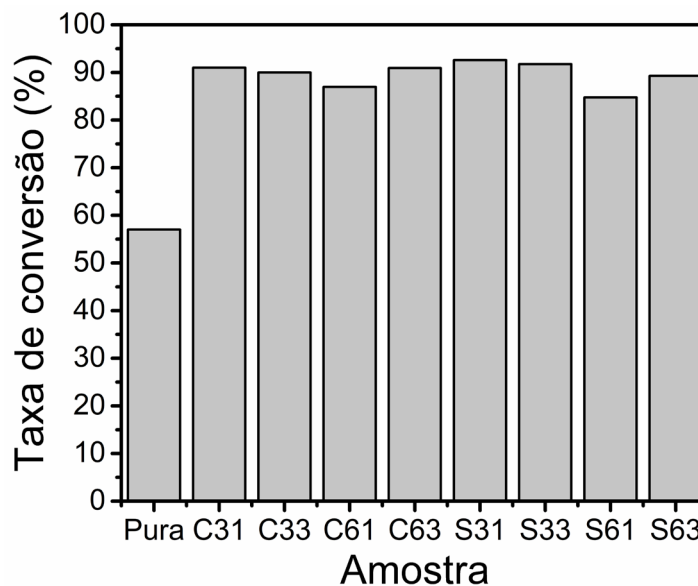


Figura 5. Porcentagens de conversão na reação de esterificação do ácido oleico com metanol na presença das argilas modificadas obtida pela análise de RMN de ^1H .

4 | CONCLUSÕES

A amostra natural apresentou baixo valor de conversão catalítica na reação de esterificação de ácidos graxos. As mudanças ocasionadas pela ativação ácida, destruição parcial do sítio octaédrico, elevou a taxa de conversão da reação. Nas reações que foram empregadas argilas tratadas com HCl, as percentagens de conversão para as reações de esterificação apresentaram congruência, não ocorrendo maiores discrepâncias. O mesmo não foi observado, nas argilas modificadas com H_2SO_4 , com a alteração na concentração do ácido observou-se uma pequena diminuição na percentagem de conversão à oleato de metila. Provavelmente, a ativação ocasionou um aumento no número de sítios ácidos presentes no material e lixiviação de cátions localizados nos sítios octaédricos, responsáveis pela estabilidade do argilomineral, desta maneira, colapsando a estrutura. Os produtos da reação de esterificação por catálise heterogênea com as argilas ativadas foram superiores a 85 %. Portanto, as modificações ocasionadas pela ativação foram vantajosas para o processo de catálise.

5 | AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, Fundação Araucária e Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu/UEPG)

REFERÊNCIAS

- AUNG, L. L. et al. The capacity of activated kaolins to remove colour pigments from rice bran oil: the effects of acid concentration and pre-heating prior to activation. **Clay Minerals**, v. 49, n. 4, p. 513-526, 2014. ISSN 0009-8558.
- BARISON, A. et al. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through ¹H NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 642-650, 2010. ISSN 0749-1581.
- BENDOU, S.; AMRANI, M. Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 02, n. 05, p. 404-413, 2014. ISSN 2327-4077
2327-4085.
- BERTELLA, F. et al. Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Rio Grande do Sul**, 2010.
- BREEN, C.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Characterisation of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 469-474, 1995.
- CAGLAR, B. et al. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1, p. 242-248, 2009/07/01/ 2009. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708007079> >.
- CULLITY, B. D. **Elements of X Ray Diffraction**. BiblioBazaar, 2011. ISBN 9781178511420. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=Z-98pwAACAAJ> >.
- DO NASCIMENTO, L. A. S. et al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495-503, 2011. ISSN 0926-3373.
- FAGHIHIAN, H.; MOHAMMADI, M. H. Surface properties of pillared acid-activated bentonite as catalyst for selective production of linear alkylbenzene. **Applied Surface Science**, v. 264, p. 492-499, 2013. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84870491315&doi=10.1016%2fj.apsusc.2012.10.050&partnerID=40&md5=714e11d4b994f4044541c19ba8a3810e> >.
- FOLETTTO, E. L.; PAZ, D. S.; GÜNDEL, A. Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 63-67, 2013. ISSN 01691317.
- FOLETTTO, E. L. et al. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, v. 47, p. 208-211, 2001. ISSN 0366-6913. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132001000400008&nrm=iso >.
- GUARINO, A. W. S. et al. Characterization of a brazilian smectite by solid state NMR and X-ray diffraction techniques. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 581-586, 1997. ISSN 0103-5053. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531997000600004&nrm=iso >.
- HE, H. et al. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. **Clay Minerals**, v. 37, n. 2, p. 337-344, 2002. ISSN 0009-8558.
- JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil. **Powder technology**, v. 237, p. 634-640, 2013. ISSN 0032-5910.

_____. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 272-277, 2014. ISSN 01691317.

KOOLI, F.; JONES, W. Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. **Clay Minerals**, v. 32, n. 4, p. 633-643, 1997. ISSN 0009-8558.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008. ISSN 0366-6913. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000300006&nrm=iso >.

LIANG, H.-N. et al. Rheological properties of acid-activated bentonite dispersions. **Clays and Clay Minerals**, v. 58, n. 3, p. 311-317, 2010. ISSN 00098604 15528367.

MORONTA, A. et al. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, n. 1, p. 127-135, 2002/04/30/ 2002. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X01010018> >.

PÉREZ, A. et al. Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 18-24, 2014. ISSN 0169-1317.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260-263, 2006. ISSN 0366-6913. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132006000400008&nrm=iso >.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

STEUDEL, A. et al. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1, p. 95-104, 2009/04/01/ 2009a. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709000301> >.

_____. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1, p. 105-115, 2009/04/01/ 2009b. ISSN 0169-1317. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131709000325> >.

WIJZEN, F. et al. Texture and Structure of Amorphous Co-Precipitated Silica-Aluminum Phosphate Catalyst Supports. **Journal of Catalysis**, v. 177, n. 1, p. 96-104, 1998/07/01/ 1998. ISSN 0021-9517. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951798920930> >.

WU, Z. et al. Characterization, Acid Activation and Bleaching Performance of Bentonite from Xinjiang 1 Supported by Doctor Funds Xinjiang Production and Construction Corps (ZDGG2004-01) and Shihezi University's Key Scientific and Technological Project of China (04BSZJ04). **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 2, p. 253-258, 2006/04/01/ 2006. ISSN 1004-9541. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954106600670> >.

ZATTA, L. et al. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m) etílica de ácido láurico. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711-1718, 2012.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 236-244, 2013. Disponível em: < <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84883458069&doi=10.1016%2fj.clay.2013.04.009&partnerID=40&md5=cb9ec34bac8d1077a715ec7f370bb006> >.

EMBALAGENS: UM ESTUDO DE CASO DA SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE SABONETES

Caroline de Souza Rodrigues

Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP

Carolina Laguna Pimenta

Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP

Laís Cabrerizo Vargas de Almeida

Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP

Marcos Vinícius Pereira da Costa

Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP

Sara Rudek

Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP

Raquel Teixeira Campos

Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas –
Universidade Sagrado Coração, Bauru-SP

RESUMO: As embalagens são compartimentos que armazenam produtos e tem como principal função a proteção e conservação, facilitando a expedição e distribuição do mesmo. Sua importância se dá tanto quanto a produção, pois influencia diretamente na qualidade de um produto. Através dela se tem a primeira impressão sobre a mercadoria, servindo como um meio de comunicação entre a marca, o consumidor e o produto. No caso dos sabonetes não é diferente, o formato, material e cores utilizadas nas embalagens dizem muito sobre as características do produto, agregando valor, apelo e significado a eles. Além de formar um conceito de marca juntamente ao consumidor, é visto como um fator de decisão em um mercado

tão competitivo, mesmo para empresas que são de pequeno porte e não possuem grandes investimentos na área de marketing. Pensando nisso, desenvolveu-se este trabalho onde são apresentados dados das embalagens para uso em sabonetes em barra de acordo com as normas da qualidade, proporcionando diferentes emoções no consumidor através da sinestesia entre o design, logística e segurança das embalagens.

PALAVRAS-CHAVE: Embalagem. Logística. Marketing. Sabonetes.

PACKAGING: A CASE STUDY OF ITS SOAP PRODUCTION APPLICATION

ABSTRACT: The containers are compartments that store products and has as main function the protection and conservation, facilitating the expedition and distribution of the same. Its importance is given as much as production, as it directly influences the quality of a product. Through it one gets the first impression about the merchandise, serving as a means of communication between the brand, the consumer and the product. In the case of soaps is no different, the format, material and colors used in the packaging tell a lot about the characteristics of the product, adding value, appeal and meaning to them. In addition to forming a brand concept together with the consumer, it is seen

as a decision factor in such a competitive market, even for companies that are small and do not have large investments in the marketing area. With this in mind, this work has been developed where data on the packaging for use in bar soaps according to quality standards are presented, providing different consumer emotions through the synesthesia between design, logistics and packaging safety.

KEYWORDS: Packing. Logistics. Marketing. Soaps.

1 | INTRODUÇÃO

Em qualquer produto, tão importante quanto a produção, são as embalagens. Segundo Ferrián et. al (2004), ela é considerada por muitos a primeira impressão, sendo o principal meio de comunicação com o consumidor, marca e produto. Sua principal função é proteger e garantir a segurança do produto no armazenamento e transporte, evitando assim, a exposição a situações que possam denegri-los. O uso correto e adequado das embalagens, constituem um dos primeiros passos a fim de assegurar a qualidade da mercadoria em si.

O setor de embalagens possui imensa responsabilidade no mercado, porque sem elas, cerca de 80% dos produtos não poderiam sair das fábricas (ABRE, 2017). Tais produtos podem ser alimentícios, farmacêuticos, de bebidas, vestuário, produtos de informática, higiene pessoal, perfumaria, cosméticos, entre outros, os quais podem utilizar embalagens plásticas, de vidro, metais, papel ou madeira (ABRE, 2017).

Nos dias de hoje, as embalagens apresentam uma maior diversidade de formatos, funções e tamanhos, garantindo um melhor transporte, manuseio, facilitando a armazenagem e rastreabilidade, além disso, trazem mais informações, atendendo satisfatoriamente as necessidades do consumidor (ABRE, 2012).

Pensando nisso, desenvolveu-se este trabalho com o objetivo de realizar um estudo sobre a importância das embalagens, analisando as variáveis que influenciam e têm poder de venda no mercado dos sabonetes em barra, proporcionando uma sinestesia entre o design, funcionalidade, segurança, informação e logística, que atendam as normas e questões relacionadas à qualidade da mesma, juntamente com o produto.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As primeiras embalagens de acordo com Evangelista (2001), tiveram origem a muitos anos atrás, diante da necessidade de se armazenar água e alimentos por mais tempo durante viagens em busca de caça.

Para Cavalcanti e Chagas (2006), as primeiras embalagens utilizadas pelas civilizações antigas foram chifres, cabaças, casca de coco, bambu ocos e bexigas de animais e foram se desenvolvendo ao longo do tempo, conforme as necessidades do

homem e o avanço da tecnologia e o surgimento de técnicas para fabricação como sacos, vidro, papel e vários outros modelos.

Embalagens acompanham a humanidade desde o dia em que se descobriu a necessidade de transportar e proteger mercadorias. Em seu sentido mais amplo, cestos, samburás, ânforas, caixas, potes, odres, barris, barricas, tonéis, bolsas, surrões, jacás, balaios, baús, garrafas, tambores e bujões, bolsas e sacolas, são todos embalagens. Já houve quem apontasse a própria natureza como a inventora das embalagens, providenciando a vagem para proteger o feijão e a ervilha, a palha para envolver a espiga de milho, a casca de ovo e da noz. (CAVALCANTI; CHAGAS, 2006, p. 13).

Sendo assim, as embalagens fazem parte do dia a dia das pessoas, porque além de garantir a proteção e abastecimento para a população, ela se tornou uma “embalagem-vendedora”, através da criatividade e tecnologia, que são necessárias em função da alta competitividade do mercado. Negrão e Camargo (2008) afirmam que quase 70% dos produtos possuem embalagens, sendo uma necessidade de vida, as quais contribuem para a qualidade de vida da população.

As embalagens se tornaram um meio de aumentar as vendas, atuando estrategicamente e elevando a competitividade do mercado (ABRE, 2017). A partir disso, é de extrema importância que exista pesquisas e estudos para o melhor desenvolvimento sobre a embalagem do produto, com a finalidade de tornar-se funcional e atraente ao cliente, mantendo a qualidade e integridade do produto, utilizando-se de sua tecnologia e design como um diferencial dentro da concorrência do mercado e adaptando-se a cultura e costumes locais com o intuito de aproximar-se de seus clientes.

3 | MÉTODO DA PESQUISA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi necessário a realização de pesquisas bibliográficas em livros, monografias e plataformas científicas a fim de se conhecer e entender sobre os pontos principais de avaliação das embalagens, assim como sua importância para o mercado e visão dos clientes.

4 | ANÁLISE DESCRITIVA DOS RESULTADOS

Alguns aspectos devem ser analisados no momento de desenvolvimento das embalagens, visto que elas começaram a fazer parte do produto, agregando valor ao mesmo (ABRE, 2017). Os aspectos levados em conta neste trabalho são marketing, que envolve o design e informações, segurança e a logística, aplicados em sintonia com o produto, visando o bem-estar da população.

O primeiro fator de análise é o marketing, que deve participar de um processo

de elaboração em um centro de pesquisa e desenvolvimento, porque desta forma, são realizadas pesquisas de mercado dos clientes e concorrentes, com busca na melhoria de vida útil dos produtos (NOGUEIRA et al., 2015). No mundo atual, os consumidores têm inúmeras possibilidades de escolhas, sendo que todos os fatores citados anteriormente influenciam em seus comportamentos na compra. Neste cenário, a análise ajuda na estruturação e a formular estratégias diferentes para maximizar os lucros (PATWARDHAN et al., 2010).

Na atualidade, a embalagem tem ocupado uma posição de destaque nas estratégias de marketing, visto que a competitividade dos produtos muitas vezes os iguala nas prateleiras de supermercados. Cabe aos profissionais do marketing desenvolver estratégias que destaquem os produtos de maneira que eles possam saltar aos olhos do consumidor no momento da decisão desta compra. Nesse contexto, o design pode se tornar um diferencial importante e os apelos utilizados através dos projetos podem agregar valores importantes ao produto (COUTINHO; LUCIAN, 2015, p. 114).

A composição de preço e a qualidade do produto são fatores racionais e, por mais que sejam importantes, as embalagens fornecem um apelo ao imaginário nos indivíduos proporcionando multi sensações, que estão relacionadas com as cores, materiais, formatos e os elementos gráficos, fornecendo uma ideia e uma mensagem, e é pela grande influência nos consumidores que é importante a realização da pesquisa (NOGUEIRA et al., 2015). Os materiais utilizados nas embalagens dos sabonetes podem ser de papel, plástico, cartonadas, flexíveis, ecológica, entre outras, e o formato da embalagem influencia na compra do produto quando a estética é diferenciada, além de possuir uma harmonia entre o tamanho do produto e o número de unidades. Os elementos gráficos são usados para identificação do produto, apresentando a marca através de elementos memoráveis, como ilustração e tipografia (SILVA; OLIVEIRA; NOJIMA, 2011).

Segundo Negrão e Camargo (2008) existe um modelo que apresenta a forma de persuasão dos consumidores, o qual existem 4 passos para a aquisição de um produto: Atenção, Interesse, Desejo e Ação. O primeiro passo é chamar a atenção do consumidor, através de elementos, para que se sinta atraído e, em seguida, transmitir as vantagens, características e benefícios, a ponto de que o cliente deseje ter a aquisição do mesmo e faça isso. Por fim, a finalização deste modelo é no instante em que o cliente fica satisfeito com o produto.

A Análise do ciclo de vida das embalagens vem sendo utilizada para auxiliar na tomada de decisões táticas e estratégicas, se tornando parte do processo. Tal processo representa o período de existência desde sua concepção até seu abandono e destinação final, proporcionando uma visão completa do desempenho do produto. Esta é uma ferramenta que considera os impactos sociais e ambientais ao longo do ciclo da embalagem e os resultados dessa avaliação pode gerar uma futura melhoria, não permitindo que o produto entre na fase de declínio. Realizada a análise de ciclo de

vida, é possível realizar aplicações diretas nas áreas de desenvolvimento e melhoria de produto, planejamento estratégico, marketing, entre outras (ABRE, 2011).

As empresas de embalagens vem trabalhando cada vez mais na melhor aplicabilidade para cada tipo de produto e na individualização do mesmo, devido à fácil manipulação e transporte (NEGRÃO; CAMARGO, 2008). Outra questão importante é a ideia de produzir embalagens “inteligentes”, ou seja, além de serem atraentes, invioláveis e de fácil manuseio, são capazes de estabelecer empatia, persuadir os consumidores, e realizar a venda por si só. Além disso, contribuem para novos valores e formas de contribuição para reduzir a degradação do meio ambiente e desperdícios, garantindo a segurança e maximizando a ideia de desenvolvimento sustentável (NOGUEIRA et al., 2015).

A segurança é um requisito que deve ser acompanhado desde o processo de acondicionamento dos produtos até o destino final, que são os consumidores. A proteção implica na integridade física e química dos produtos e por isso, as fábricas devem atender às normas estabelecendo requisitos de qualidade e padronização, levando em consideração possíveis contaminações por aspectos biológicos além dos riscos físicos e climáticos (NEGRÃO; CAMARGO, 2008).

Segundo Souza (2011), todo produto e toda matéria prima devem ser transportados e armazenados em condições adequadas para evitar contaminações, visando a qualidade e segurança dos processos. Além disto, é de extrema importância para os clientes e para a empresa, por conta de fiscalizações, que os produtos contenham na embalagem a etiqueta de segurança com informações das substâncias utilizadas, lote, validade, dados do fabricante, entre outros (NOGUEIRA et al., 2015).

A terceira variável do trabalho é o sistema logístico, que interliga os processos de marketing, transporte de matéria prima, processo produtivo e o produto final até o consumidor, dentro do prazo estipulado e, para isso, devem haver acompanhamentos e planejamentos para que a integridade do produto não seja afetada (NEGRÃO; CAMARGO, 2008). Este sistema tem grande importância porque é o somatório de todos os processos, permitindo a entrega dos produtos aos clientes e máquinas, equipamentos e matérias-primas às indústrias. Sendo assim, a logística condiciona a vida dos indivíduos, permitindo a satisfação dos clientes e da empresa (MOURA, 2006).

Nos nossos dias, a chave para o processo empresarial pode estar na logística e nas suas potencialidades para reduzir os custos, o tempo de resposta aos pedidos dos clientes ou melhorar o serviço ao cliente. No atual contexto competitivo, quem chegar primeiro ao mercado, quem for mais célere a dar informações, quem servir melhor, quem entender melhor as necessidades e expectativas dos clientes, tem mais possibilidades de ganhar a sua preferência e, assim, conseguir encomendas (MOURA, 2006, p. 23).

A logística é responsável por dar condições ideais para a execução das metas definidas pelo setor de marketing. Outro ponto ao qual ela está muito ligada, hoje,

é o produto, uma vez que ela é de extrema importância para o processo produtivo, trabalhando de maneira sistêmica, em que uma etapa passa a depender da outra para que o procedimento adequado seja obtido (NOVAES, 2015).

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As embalagens, de forma geral, têm o objetivo de armazenar, apresentar o produto e a marca, auxiliar na venda de determinado produto através de elementos gráficos, cores, levando para o mercado embalagens funcionais, ergonômicas e inovadoras, atendendo às normas de segurança e conservação do produto, de forma cada vez mais sustentável.

Com a atual hipercompetição no mercado, as empresas devem se adaptar e elaborar estratégias que assegurem vantagem competitiva e tomar decisões assertivas tanto na área de marketing quanto na logística. Por isso é necessário que haja sinestesia entre estas variáveis. São elementos que influenciam diretamente o cliente no momento de compra, ou seja, elaborar uma embalagem chamativa e atraente, com as informações necessárias e convenientes, garantindo a vedação e a qualidade do produto, proporciona a satisfação e a fidelização dos clientes, de forma a suprir a expectativa gerada sobre o produto.

REFERÊNCIAS

ABRE. **O papel e funções das embalagens**. São Paulo, 2012. Disponível em <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/funcoes-das-embalagens/>>. Acesso em : 18 out. 2018.

ABRE. **Protocolo global sobre Sustentabilidade de embalagens 2.0**. 2011. Disponível em: <http://www.abre.org.br/wp-content/uploads/2012/08/protocolo_global.pdf>. Acesso em: 19 out. 2018.

ABRE. **Tendências de embalagens acompanham hábitos do consumidor**. 2017. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/noticias/tendencias-de-embalagens-acompanham-habitos-do-consumidor/>>. Acesso em: 18 out. 2018.

CAVALCANTI, P.; CHAGAS, C. **História da embalagem no Brasil**. São Paulo: Grifo Projetos Históricos e Editoriais, 2006.

COUTINHO, A. R.; LUCIAN, R. Embalagem como fator decisório: **um ensaio teórico sobre o processo de decisão de compra**. Disponível em: <<https://revistacientefico.adtalembrasil.com.br/cientefico/article/view/127>>. Acesso em: 22 out. 2018.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de alimentos**. 2ª ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2001.

FERIAN, J. M. et al. **Criação e desenvolvimento de embalagens Sundown**. São José dos Campos-SP, 2004. Disponível em: <<http://biblioteca.univap.br/dados/00002e/00002e48.pdf>>. Acesso em: 22 out.2018.

MOURA, B. **Logística: Conceitos e tendências**. 1ªEd: Centro Atlântico, 2006. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=ulReFl6gzugC&oi=fnd&pg=PA11&dq=logistica>>

+no+consumidor&ots=UrxM4zPcH7&sig=2wDkL8vtPr1khrk_fr_vUv44xHc#v=onepage&q=logistica%20no%20consumidor&f=false>. Acesso em: 19 out. 2018.

NEGRÃO, C.; CAMARGO, E. **Design de Embalagem: do marketing à produção**. 1 Ed: Novatec Editora LTDA, 2008. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Rx96IGXktDoC&oi=fnd&pg=PA81&dq=embalagens+para+sabonetes&ots=HgHCFM4wPA&sig=xgCS9cs9VCdq4m3muRpfByWCIOc#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 19 out. 2018.

NOGUEIRA, J. G. et al. **A Embalagem como componente estratégico do marketing para lançamento do produto**. UNIMEP, 2015. Disponível em:<<https://www.cadernomarketingunimep.com.br/ojs/index.php/cadprofmkt/article/view/39/45>>. Acesso em: 20 out. 2018.

NOVAES, A. G. **Logística e gerenciamento da cadeia de distribuição: Estratégia, operação e avaliação**. 4 ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2015.

PATWARDHAN, Manoj; FLORA, Preeti; GUPTA, Amit. **Identification of Secondary Factors that Influence Consumer's Buying Behavior for Soaps and Chocolates**. Search.proquest.com, 2010. Disponível em: <<https://search.proquest.com/openview/75b44df1bc9ee3e631c8993f153075a5/1?pq-origsite=gscholar&cbl=54464>>. Acesso em: 22 out. 2018.

PFEIFER, M. **Ferramenta de marketing**. 2016. Disponível em: <<http://www.institutodeembalagens.com.br/wp-content/uploads/2016/07/Novembro-2016-Valor-Economico-Ferramenta-de-Marketing.pdf>>. Acesso: 20 out. 2018.

SILVA, F. S. C. et al. **Embalagens de sabonete: sob o olhar de um designer**. Rio de Janeiro - RJ, 2011. Disponível em: <https://www.puc-rio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2011/Relatorios/CTCH/DAD/DAD-Felippe%20Santos%20Cordeiro%20da%20Silva.pdf>. Acesso em: 22 out. 2018.

SOUSA, P. C. B. **Como montar uma fábrica de sabonetes glicerizados**. SEBRAE, 2011, pag.7. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/appportal/reports.do?metodo=runReportWEM&nomeRelatorio=ideiaNegocio&nomePDF=Fabrica%C3%A7%C3%A3o%20de%20sabonetes%20glicerizados&COD_IDEIA=a4987a51b9105410VgnVCM1000003b74010a_____>. Acesso em: 19 out. 2018.

ESTUDOS DOS PROCESSOS CORROSIVOS DO ALUMÍNIO AA 3003 EM MEIO DE ETANOL E GASOLINA

Mayara Soares

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

Carine Vieira

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

Cynthia Beatriz Fürstenberger

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Biologia
Guarapuava-PR

Danielle Borges

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

Danielle Cristina Silva Olizeski

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

Felipe Staciaki da Luz

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

Everson do Prado Banczek

Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Departamento de Química
Guarapuava-PR

de fontes renováveis e cada vez mais são inseridos na matriz energética mundial, por isso é de extrema importância conhecer suas propriedades. O contato dos combustíveis com materiais metálicos constituintes dos veículos torna estes susceptíveis à corrosão. O alumínio é um metal utilizado em componentes automotivos que possui características interessantes de resistência à corrosão, pois reage com o oxigênio atmosférico sem que ocorra degradação de sua superfície, ao invés disso, forma-se uma camada de óxido o qual o protege contra corrosão. A norma ABNT 14359 estabelece o método de determinação da corrosão em combustíveis, porém, é exclusiva para o cobre e combustíveis fósseis, e, a corrosão é avaliada de maneira qualitativa. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo determinar a corrosão do alumínio AA 3003 em meio de etanol e gasolina. A metodologia utilizada consistiu na imersão do material metálico nos combustíveis durante tempo determinado para posterior análise por ensaios de perda de massa. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica anódica. A partir dos resultados eletroquímicos, o metal se mostrou mais protegido contra corrosão quando imerso nos combustíveis. A gasolina aumentou a suscetibilidade à corrosão

RESUMO: Os biocombustíveis são provenientes

da liga de alumínio e, este comportamento, pode estar relacionado a presença de enxofre na gasolina. Os resultados indicaram que alumínio AA 3003 é um material metálico adequado para utilização na confecção de componentes veiculares que ficarão em contato com etanol ou gasolina, pois em nenhum caso ocorreu um processo de corrosão generalizado.

PALAVRAS-CHAVE: combustível, biocombustível, ensaios eletroquímicos, oxidação;

STUDIES OF CORROSIVE ALUMINUM AA 3003 PROCESSES IN ETHANOL AND GASOLINE

ABSTRACT: Biofuels come from renewable sources and are increasingly inserted into the world energy matrix, so it is extremely important to know their properties. The contact of the fuels with the various metallic materials constituting the vehicles makes them susceptible to corrosion. Aluminum is a metal used in automotive components that has interesting characteristics of resistance to corrosion, as it reacts with atmospheric oxygen without a degradation of its surface, instead, a layer of oxide is formed which protects against corrosion. The ABNT 14359 standard establishes the method for the determination of corrosion in fuels, but it is exclusive to copper and fossil fuels, and corrosion is evaluated in a qualitative way. In this context, this work aimed to determine the corrosion of AA 3003 aluminum in ethanol and gasoline medium. The methodology used consisted of immersion of the metallic material in the fuels during a determined time for later analysis by mass loss tests. The samples were characterized by scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and anodic potentiodynamic polarization. In the electrochemical results, the metal proved to be more protected against corrosion when immersed in fuels. Gasoline increased the corrosion susceptibility of aluminum alloy and, this behavior, may be related to the presence of sulfur in gasoline. The results indicated that aluminum AA 3003 is a metallic material suitable for use in the manufacture of vehicle components that will be in contact with ethanol or gasoline, because in no case has a generalized corrosion process occurred.

KEYWORDS: Fuel, biofuel, electrochemical tests, oxidation;

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Etanol e Gasolina

O etanol é um dos biocombustíveis mais importantes e com crescimento constante, é um biocombustível limpo e barato. A adoção do etanol é considerada um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global, pois parte do CO₂ emitido pelos veículos movidos a etanol é reabsorvido pelas plantações das matérias-primas (ANP, 2018).

Existem diversas matérias primas naturais as quais pode se obter o etanol como cana de açúcar, o bagaço, beterraba, batata, mandioca, girassol, frutas, melado, milho, ou através de outras biomassas, bem como diversos tipos de resíduos de

celulose e de colheita. É obtido por fermentação, o processo básico biológico de produção consiste em fermentação dos açúcares, destilação, desidratação e desnaturação. Após a fermentação obtêm-se o álcool hidratado (95% de etanol); Depois do processo de desidratação se obtêm o álcool anidro (99,6% de graduação alcoólica). O etanol pode ser usado puro ou em misturas com outros combustíveis (KRAMER *et al.*, 2015; MOFIJUR *et al.*, 2015).

Desde 1931, o etanol era adicionado em pequenas proporções na gasolina; em 1974 foi criado o Proálcool o qual teve como objetivo garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina. De 1977 a 1979 a adição de etanol anidro na gasolina passou de 4,5% para 15 %, em 1983 passavam de 90% os carros movidos a etanol hidratado em vendas, em 1990 o percentual de álcool já era entre 20% e 25%. Em 2014, esse percentual passou para 27,5%. Segundo ANP o Brasil é o país com maior teor de álcool na gasolina. (ANP, 2018).

A gasolina é constituída basicamente por hidrocarbonetos e, por produtos oxigenados obtidos pelo cracking do petróleo, além disso, contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos em baixas concentrações, emite vapores inflamáveis mesmo a temperatura ambiente. Pode ser classificada por seu índice de octano sendo comum ou premium, com a presença de etanol ou não, a gasolina A é a gasolina produzida pelas refinarias ou petroquímicas, que não contém etanol anidro. A gasolina C é a gasolina comercializada nos postos de serviços e que recebe a adição de etanol anidro nas distribuidoras, no percentual determinado pela legislação federal (BR, 2018; WACHTER, 2015).

A adição de etanol à gasolina pode ter efeitos maléficos e benéficos. A vantagem, por exemplo, a presença do etanol, aumenta a octanagem da gasolina, ajuda na economia do país e principalmente diminui a emissão de gases poluentes. Porém traz algumas desvantagens como no frio o álcool prejudica a partida do motor, a mistura tem muito pouca tolerância à água e ainda pode diminuir a eficiência do motor (WACHTER, 2015).

Muitas vezes a produção de biocombustíveis torna-se controverso, principalmente devido ao uso competitivo dos recursos naturais para alimentação humana e animal. Por isso, atualmente surgiram muitas pesquisas alternativas para solucionar este problema mudando a matéria prima para biomassas ou produzir biocombustíveis de segunda geração, ou seja, não competem diretamente com os alimentos, eles compreendem em por exemplo etanol a partir de celulose, porém mesmo solucionando um problema surgem outros como o impedimento tecnológico da quebrar biomassa vegetal e liberar polímeros de hidratos de carbono (celulose e hemicelulose) que podem ser convertidos em açúcares fermentáveis e ainda mais refinado em combustíveis (ZIOLKOWSKA, 2015).

Além de ser um combustível renovável o etanol não é tóxico, possui baixa viscosidade e por isso conduz a um melhor comportamento de injeção, porém é muito pobre em miscibilidade com óleos combustíveis podendo assim ocorrer a separação

de fases quando exposto à água ou a baixas temperaturas (BROCK et al., 2016).

1.2 Corrosão Metálica Associada aos Combustíveis

Com a inserção dos biocombustíveis, surgiram novos desafios, pois os materiais que ficam em contato com esses combustíveis, até então, entravam em contato somente com combustíveis fósseis assim, surgiram problemas de corrosividade, ocasionando o mau funcionamento de carburadores, bombas de combustíveis, tanques de combustíveis etc (COSTA, 2012).

A corrosão é a deterioração de um material metálico por ação química ou eletroquímica de um meio oxidante, em geral é um processo espontâneo. Tal deterioração causa mudanças prejudiciais às quais podem alterar suas funções (GENTIL, 2003; VAZ *et al.*, 2011). Diretamente ou não os danos causados pela corrosão em componentes e estruturas metálicas são pode chegar em até 4% do produto interno bruto de um país (JÚNIOR *et al.*, 2014).

Os combustíveis em geral, quando entram em contato com máquinas, tanques interagem com o material metálico, do qual estes equipamentos são constituídos, e isso pode ocasionar a corrosão metálica, promovendo assim desgastes, alterações químicas e até rupturas do metal (AMBROZIN *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2016). O combustível ao ser armazenado em tanques por longos períodos sofre maior processo corrosivo, quando há movimentação ocorre maior interação entre metal/meio assim o metal é todo tempo realimentado pelo oxigênio, fortalecendo assim sua camada passiva superficial (TAKEDA, 2017).

As alterações das propriedades originais do combustível podem acontecer de diferentes formas, entre estas se destaca: a decomposição térmica devido ao superaquecimento, oxidação pelo contato com o oxigênio do ar atmosférico, ação microbiológica ou ainda por meio da hidrólise devido à presença de umidade excessiva (PULLEN e SAEED, 2012).

O poder corrosivo do etanol é influenciado pelas impurezas provenientes do processo de produção ou armazenagem principalmente, essas impurezas geralmente são íons cloreto, água, sulfato e a presença de íons metálicos entre outras acelerando assim o processo corrosivo. Outro fator que contribui para o efeito corrosivo é o pH do biocombustível. (AMBROZIN *et al.*, 2009; RODRIGUES, 2012).

Reações de oxidação podem ocorrer com o etanol e essas, tem como subproduto a água, a qual ao reagir com o óxido superficial presente no alumínio, pode aumentar o processo corrosivo do alumínio formando corrosão por pite, ou também pode inibir, pois ao reagir com o metal forma-se uma camada de óxido hidratado que pode lhe trazer proteção (RODRIGUES, 2012).

O enxofre presente na gasolina interfere em seu processo corrosivo, por isso é de extrema importância controlar sua quantidade, metais como cobre são muito sensíveis ao ataque de enxofre. A gasolina ainda pode sofrer o processo de oxidação,

aumentando seu grau de corrosividade, principalmente quando é armazenada por longos períodos há uma reação de oxidação dos hidrocarbonetos insaturados da gasolina na presença de oxigênio (TAKEDA, 2017; WACHTER, 2015).

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) exige especificações de qualidade de todos os combustíveis, para evitar que adulterações ou presença de impurezas prejudiquem as propriedades dos combustíveis, podendo muitas vezes aumentar o poder corrosivo de cada um.

Os combustíveis em geral apresentam instabilidade, por isso é difícil a determinação da corrosão somente por meio de técnicas eletroquímicas. É necessária uma análise que simule a exposição do combustível ao meio em longo prazo, obtendo dados sobre os processos corrosivos (GALLINA, 2011; MATOS, 2013; TAN, 2011 e SUSUKI, 2007).

O presente trabalho propõe estudar e promover uma metodologia experimental para se quantificar a oxidação do Alumínio na presença de etanol e gasolina como uma alternativa a metodologia do cobre metálico (ABNT 14359) de acordo com a metodologia proposta por medida indireta da resistência à corrosão dos materiais metálicos (BANCZEK *et al.*, 2013).

A aplicação da metodologia indireta para determinação da corrosão é uma alternativa que se baseia na imersão da amostra metálica no combustível de estudo e posterior imersão em um eletrólito forte. O comparativo é feito pela análise de uma mesma amostra não imersa, determinando assim a resistência à corrosão do material, além disso, uma alternativa ainda para se estimar a taxa de corrosão, é a realização de ensaios de perda de massa (MATOS, 2013).

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a corrosão e a biocorrosão do alumínio AA 3003 decorrente do seu uso em etanol e gasolina;

2.2 Objetivos Específicos

1. Desenvolver uma metodologia indireta para determinar a corrosão e biocorrosão do alumínio em presença dos combustíveis;
2. Determinar a corrosão das amostras de alumínio a partir de ensaios de imersão, ensaios eletroquímicos e ensaios de microscopia eletrônica de varredura;
3. Determinar qual dos combustíveis é mais favorável ao contato com o alumínio.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras Metálicas

O substrato metálico empregado foi o alumínio AA 3003, o qual foi previamente lixado com lixas de SiC com #280, #400, #600, #1200 e passou por um polimento com pasta de diamante de 9µm, 6µm, 3µm, 1µm e ¼ µm (MATOS, 2013).

3.2 Amostras de Combustíveis

O etanol hidratado e a gasolina foram obtidos em postos de combustíveis da cidade de Guarapuava – Pr.

3.3 Ensaio de imersão

Os ensaios de corrosão foram realizados com a imersão das peças metálicas nos combustíveis separadamente, durante um período de 60 dias à condição de temperatura ambiente, para assim simular como o combustível estaria em condições de armazenamento. As peças foram colocadas em um béquer com os combustíveis com um contato direto, o volume utilizado foi estabelecido pela norma ASTM G31/72 (2004), a qual determina que por ensaios de perda de massa estabelecendo o volume de 0,20 mL/mm² de combustível deve ser utilizado, baseado na área de cada peça metálica. A imersão foi monitorada semanalmente acompanhando assim as possíveis mudanças visíveis na peça metálica ou nos combustíveis.

3.4 Caracterização Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados após os ensaios de imersão em uma célula com formato cilíndrico feita de PVC contendo três eletrodos. O eletrodo de referência de sulfato mercurioso, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho de alumínio AA 3003, em média cada peça de alumínio tinha uma área de 5,67 cm², porém, durante as medidas eletroquímicas a área ativa foi delimitada em 0,95 cm².

A solução eletrolítica utilizada foi de Sulfato de Sódio (Na₂SO₄) 0,5 molL⁻¹ pH = 4,0, tamponada com biftalato de potássio e hidróxido de sódio. As amostras de alumínio foram analisadas neste eletrólito após o tempo de imersão e também sem imersão para posterior parâmetro de comparação. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Gamry® PC4-300, associado a um analisador de frequência EIS 300. Os ensaios realizados foram: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica Anódica (PPA). Os ensaios de PPA foram realizados aplicando-se uma sobretensão de 2 V no sentido anódico a partir do potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 1 mVs⁻¹.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os ensaios de MEV foram empregados para se averiguar com maior precisão a morfologia da superfície do metal antes e após o processo de polarização anódica, e também antes e após a imersão nos combustíveis;

Após o período de imersão as peças metálicas passaram por uma lavagem e secagem com jato de ar quente e então foram encaminhadas para o MEV. O equipamento utilizado foi o Tescan® Vega3, foi empregada ampliação de 1500 vezes. Esta técnica de análise foi utilizada a fim de determinar a composição elementar da superfície antes e após a imersão. Esta análise foi realizada em seguida das análises de MEV utilizando o equipamento Oxford.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ensaios Eletroquímicos

4.1.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nas figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para o Etanol e Gasolina em forma de diagramas de Nyquist e Ângulo de fase de Bode.

Os diagramas de Nyquist (Figura 1) apresentam apenas um arco capacitivo para as todas as amostras. Maiores valores de impedância foram medidos para as peças imersas nos combustíveis, sugerindo que a imersão aumenta a resistência à corrosão. A amostra não imersa em ambos os diagramas apresentou menores valores de impedância, sugerindo que neste meio a resistência a corrosão do alumínio é menor.

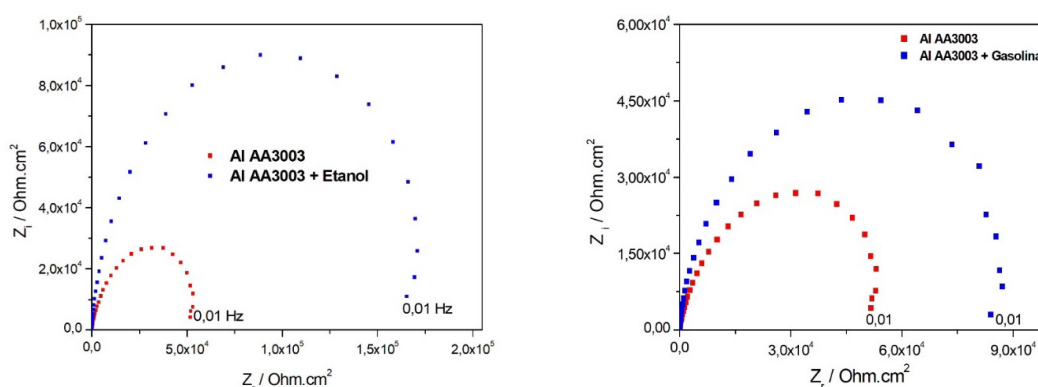


Figura 1- Diagramas de Nyquist Al AA3003 antes e após imersão em Etanol e Gasolina, obtidos em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$.

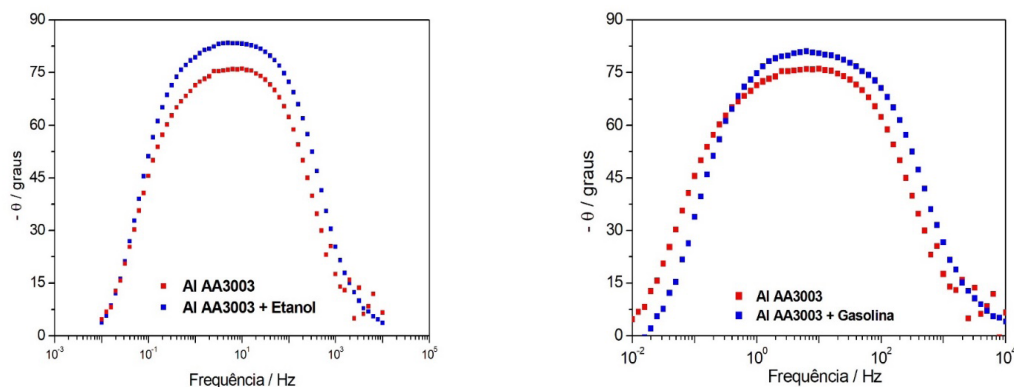


Figura 2 - Diagramas Ângulo de fase de Bode Al AA3003 antes e após imersão em Etanol e Gasolina, obtidos em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$.

Ao analisar os diagramas de ângulo de Bode (Figura 2) observa-se duas constantes de tempo para cada amostra, indicando que ocorrem dois processos para todas as curvas. A primeira constante é detectada em altas frequências, e pode ser atribuída à formação do óxido de alumínio na superfície. A segunda constante, em baixas frequências, pode ser atribuída ao processo de transferência de carga na interface metal/solução. Observa-se uma região de ângulo de fase constante na região de frequências intermediárias e pode ser atribuída à sobreposição de vários processos.

Um aumento do ângulo de fase para a primeira constante foi determinado para as amostras imersas nos combustíveis, sugerindo um menor ataque de corrosão. Tal comportamento está associado à formação de um óxido mais compacto. O deslocamento para menores frequências da constante de transferência de carga, para o alumínio imerso em etanol e gasolina, indica um retardamento do processo corrosivo, o que sugere uma maior resistência à corrosão, sendo tais resultados fortalecidos pelos maiores ângulos de fase medidos para este processo.

4.1.2 Polarização Potenciodinâmica Anódica

Após a realização dos ensaios de EIE, as amostras foram polarizadas anodicamente. Os resultados de polarização para alumínio imerso nos diferentes combustíveis são apresentados na figura 3.

A partir das medidas de Polarização Potenciodinâmica Anódica foi possível determinar o comportamento de corrosão dos materiais em condições de sobretensões anódicas e, é possível observar, que menores densidades de corrente foram medidas para as amostras imersas nos combustíveis, sugerindo maior resistência à corrosão. Observa-se que a curva do alumínio sem combustível em todos os casos apresenta maiores valores de densidade de corrente, sugerindo que este é mais susceptível à corrosão. Adicionalmente, observa-se que todas as amostras demonstraram

comportamento semelhante, em todos os casos a presença do combustível foi favorável ao metal.

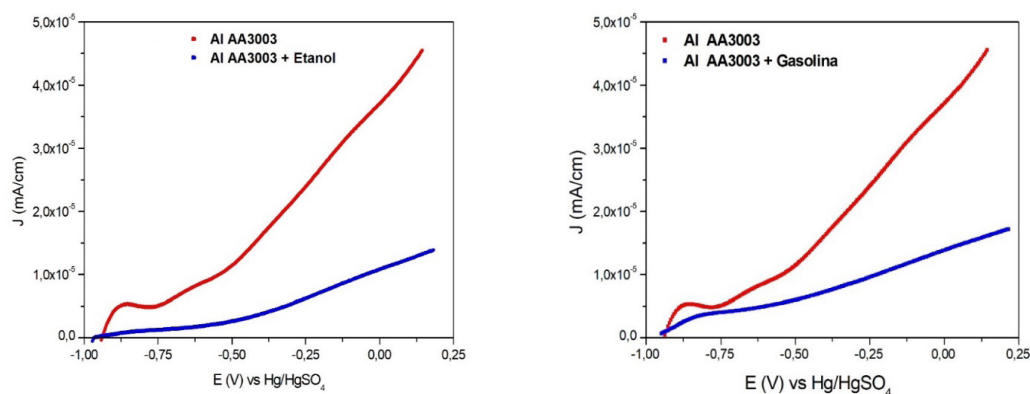


Figura 3- Curvas de Polarização Anódica Al AA3003 antes e após 2 meses de imersão nos combustíveis, obtidos em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$.

Segundo Kramer *et al.*, (2015), o etanol pode ser manipulado ou armazenado em recipientes feitos de alumínio, os quais tem boas propriedades mecânica e ainda, quando o alumínio está na forma de ligas como com o silício e magnésio melhoram seu desempenho.

A gasolina se apresentou como o combustível que promoveu menor resistência à corrosão do alumínio AA 3003, pois maiores valores de densidade de corrente foram medidas para este sistema. O maior efeito corrosivo para a gasolina pode ser atribuído principalmente à sua composição, principalmente pela presença de compostos de enxofre presentes na gasolina (AMBROZIN *et al.*, 2009). Além dos compostos de enxofre a adição de etanol na gasolina comum altera as características corrosivas deste combustível.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura são apresentadas na figura 4 e os resultados e EDS estão na tabela 1.

A análise da superfície antes e após polarização potenciodinâmica anódica indica que há alteração na morfologia da superfície tanto após a imersão nos combustíveis quanto após polarização anódica.

A partir das micrografias foi possível observar alteração da morfologia superficial do alumínio sem a imersão em nenhum combustível quando comparado ao alumínio imerso nos combustíveis, após imersão a superfície se tornou menos homogênea o que pode ser atribuído ao processo corrosivo do alumínio AA 3003 para formação de um óxido que promove, posteriormente, a passivação da superfície.

A superfície após o processo de polarização se apresenta aparentemente menos irregular o que indica o efeito de ataque ao óxido da superfície devido ao sobre potencial anódico.

A partir dos resultados de EDS é possível observar uma diminuição da quantidade de alumínio na superfície do metal quando este é imerso nos combustíveis e também quando é polarizado. Tal resultado indica que apesar de o alumínio apresentar maior resistência à corrosão quando imerso nos combustíveis o óxido de alumínio formado não é estável no meio, pois a diminuição na quantidade de alumínio indica que há dissolução do óxido, entretanto, esta dissolução não diminui a resistência à corrosão do material, pois o óxido dissolvido é reformado na superfície e promove a manutenção da passividade.

A partir dos resultados de EDS é possível observar uma diminuição da quantidade de alumínio na superfície do metal quando este é imerso nos combustíveis e também quando é polarizado. Tal resultado indica que apesar de o alumínio apresentar maior resistência à corrosão quando imerso nos combustíveis o óxido de alumínio formado não é estável no meio, pois a diminuição na quantidade de alumínio indica que há dissolução do óxido, entretanto, esta dissolução não diminui a resistência à corrosão do material, pois o óxido dissolvido é reformado na superfície e promove a manutenção da passividade.

A presença do elemento oxigênio pode estar relacionada com a formação do óxido de alumínio na superfície. Após a imersão a porcentagem de oxigênio aumentou o que sugere que o óxido formado na presença do meio combustível é favorecido.

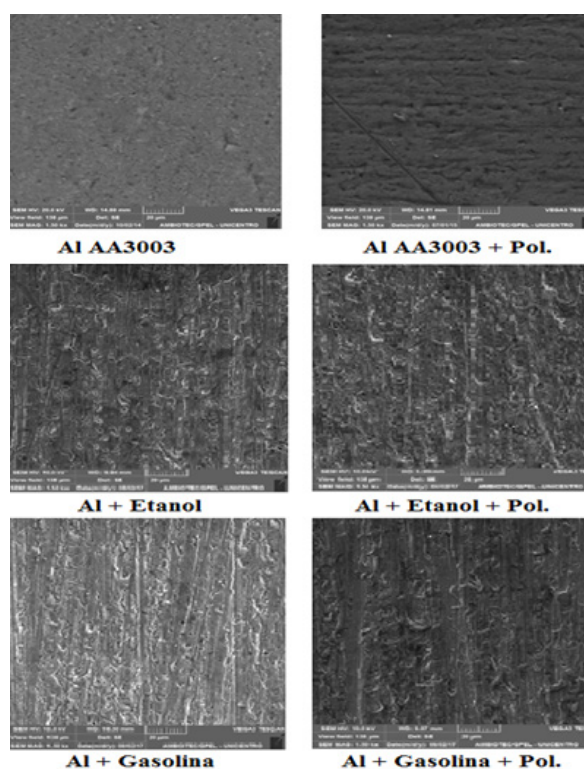


Figura 4 - Micrografias obtida por MEV da superfície do alumínio AA3003, com aumento de 1500 X.

Amostra	Elementos % m/m			
	O	Al	Mn	Fe
AA3003	3,52	87,07	0,93	0,52
AA3003 (Polarizado)	4,45	80,58	0,97	0,50
AA3003 + Etanol	7,27	80,23	0,98	0,57
AA3003 + Etanol (Polarizado)	7,33	78,98	1,02	0,62
AA3003 + Gasolina	6,28	79,35	0,99	0,49
AA3003 + Gasolina (Polarizado)	6,99	76,24	1,05	0,51

Tabela 1- Composição elementar da superfície das amostras de Al AA3003.

5 | CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o procedimento realizado foi eficiente para a determinação da corrosão do alumínio AA 3003 imerso no meio dos combustíveis.

Os resultados indicaram que o alumínio AA 3003 é um material metálico adequado para utilização na confecção de componentes veiculares, os quais ficarão em contato com os combustíveis analisados, pois na maioria dos meios o metal em contato com os combustíveis apresentou maior resistência quando comparados ao metal base.

A característica que o alumínio possui de se passivar, ao entrar em contato com o oxigênio foi confirmada pela análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, pois observou-se um aumento na quantidade de oxigênio, formando assim um óxido superficial o qual o protege contra corrosão.

REFERÊNCIAS

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Química Nova, v.32, n.7, p.1910 –1916, 2009.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>; Acesso em 27/02/2018.

BANCZEK, E. P.; MATOS, L. A. C.; RODRIGUES, P. R. P.; GALLINA, A. L.; PEREIRA, J. A.; MAIA, G. A. L.; inventores. **Processo de determinação da corrosão de metais por cor combustíveis e/ou biocombustíveis**. Brasil patente BR n. 102013020126 0, 2013.

BROCK, D.; LOPIAN, T.; KHOSHSIMA, A.; BAUDUIN, P.; DIAT, O.; TOURAUD, D.; KUNZ, W. **Nanostructuring in ethanol/“ethanolotrope”/rapeseed oil automotive biofuels**. Colloid and Interface Science Communications v.14, p.1–3, 2016.

COSTA, R. S. **Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível**. Tese Doutorado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2012.

GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus***. 2011. 119p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste,

Guarapuava, PR.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel**. Energy Procedia v.16, p. 1874-1885, 2012.

JÚNIOR, J. G. O.; DE SANTANA, R. A. C.; BARRA, S. R.; **Corrosão da liga Al-Mn (AA 3003): Mapeamento da evolução do intermetálico FeAl₃ na zona termicamente afetada, via ensaio de polarização potenciodinâmico** - INTERCORR 2014, Fortaleza/CE - 2014.

KRAMER, G. R.; MENDEZ, C. M.; ARES, A. E. **Evaluation of corrosion resistance of aluminum-based alloys in bioethanol produced in Misiones**. Procedia Materials Science v.9, p.341-349, 2015.

MATOS, L. A. C. **Estudo da corrosão de ligas ferrosas em diesel e biodiesel**. 2013 dissertação de mestrado da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

MOFIJUR, M.; RASUL, M. G.; HYDE, J.; BHUYIA, M. M. K. **Role of Biofuels on IC Engines Emission Reduction**. Energy Procedia v.5, p.886 – 892, 2015.

PULLEN, J.; SAEED, K. **An overview of biodiesel oxidation stability**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v.16, p.5924-5950, 2012.

RAMOS, L. M.; PEREIRA, R. C.; MONTEIRO, A. A. **Efeito da Corrosão do Aço Inoxidável AISI 304 em meio de Combustíveis Alternativos**. 1º SINACEN 2016 - 1º Simpósio Nacional de Ciências e Engenharias, Anápolis, GO, 2016.

REVISTA ALUMÍNIO, Caminho Aberto, Edição 44 - 3º Trimestre 2015 - Taísa Santana. Disponível em <http://revistaaluminio.com.br/recicla-inovacao/44/caminho-aberto-366197-1.asp> Acesso em 22/07/2017.

RODRIGUES, E. A. **Corrosão e Propriedades Mecânicas de Tração e Fadiga da Liga de Alumínio 7050-T73651 em Etanol Combustível**. Tese de Doutorado Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas; Campinas, SP, 2012.

SUSUKI, C. **Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques de combustível para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil**. Dissertação Mestrado em Engenharia Automotiva – Escola Politécnica da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2007. 136p.

TAKEDA, N. H. B. **Caracterização físico-química dos depósitos formados em carburadores de motores dois tempos** – Trabalho de Diplomação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2017.

TAN, Y. **Experimental methods designed for measuring corrosion in highly resistive and inhomogeneous media**. Corrosion Science, v. 53, p. 1145-1155, 2011.

VAZ, E. L. S.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N. Um método para avaliar a taxa de corrosão. Química Nova, v.34, n.7, p.1288-1290, 2011.

WACHTER, H. F.; **Avaliação da Corrosividade de Misturas de Gasolina e Álcool combustível** – Trabalho de Conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande de Sul. Porto Alegre, 2015.

ZIOLKOWSKA, J. R. **Prospective technologies, feedstocks and market innovations for ethanol and biodiesel production in the US**. Biotechnology Reports, v.4, p.94–98, 2015.

EXTRAÇÃO, ANÁLISE E ESTUDO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE OBTENÇÃO DE ERGOSTEROL EM RESÍDUOS DE *Ganoderma lucidum* (FR.) KRAST (GANODERMATACEAE)

Bianca de Araujo Ribeiro Rodrigues

Universidade do Sagrado Coração, Departamento de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas
Bauru – São Paulo

Marcelo Telascrêa

Universidade do Sagrado Coração, Departamento de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas
Bauru – São Paulo

Raquel Teixeira Campos

Universidade do Sagrado Coração, Departamento de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas
Bauru – São Paulo

Oswaldo Luiz Gonçalves da Cunha

Instituição Toledo de Ensino
Bauru – São Paulo

Márcia Ortiz Mayo Marques

IAC - Instituto Agrônomo de Campinas-SP

RESUMO: Muitos resíduos são produzidos a partir da produção de *Ganoderma lucidum*. Um deles, o ergosterol desempenha um papel importante no crescimento dos fungos, e é encontrado na bicamada fosfolipídica das membranas celulares, principalmente em seu estado livre e, em menor medida, esterificado em ácidos graxos. O presente trabalho propôs o estudo da extração do ergosterol por extração líquido-líquido com etanol/éter e outro com o uso de Soxhlet. Utilizando o padrão ergosterol obteve-se a curva de quantificação com coeficiente

de correlação (R) igual a 0,99. As análises por UV dos extratos obtidos (em triplicata) mostraram que a extração líquido-líquido (1,38 g L⁻¹ de ergosterol) rendeu menor quantidade de ergosterol quando comparada a do sistema Soxhlet (1,65 g L⁻¹ de ergosterol), em 282 nm. A partir desses dados, comparando com o custo de ergosterol padrão de mercado (R\$ 97,00/g) e com os dados obtidos, obteve-se a análise da viabilidade econômica. Para produzir 1,38 g de ergosterol, o custo por grama produzida é muito elevado e dessa forma, sua obtenção por este processo torna-se inviável economicamente. Já se considerando que foram produzidos 1,65 g de ergosterol, o custo por grama produzida foi de R\$ 12,73 e sua obtenção por este processo apresentou um lucro de R\$ 84,27/g produzida. Através da análise de investimento realizado, o investimento inicial para a produção do ergosterol pelo processo Soxhlet totaliza R\$ 12.481,00 e, considerando-se que este tipo de produção propicia uma lucratividade de R\$ 84,27/g produzida.

PALAVRAS-CHAVE: Pró-vitamina D₂. Soxhlet. Espectrofotometria. Ergosterol. *Ganoderma lucidum*.

EXTRACTION, ANALYSIS AND STUDY OF THE ECONOMIC VIABILITY OF ERGOSTEROL OBTAINMENT IN WASTE OF *GANODERMA LUCIDUM* (FR.) KRAST (GANODERMATACEAE)

ABSTRACT: Many wastes are produced from the production of *Ganoderma lucidum*. One of them, ergosterol plays an important role in growing fungi, and is found in the phospholipid bilayer of cell membranes, mainly in their free state and, to a lesser extent, esterified into fatty acids. The present work proposed the study of the extraction of ergosterol by liquid-liquid extraction with ethanol / ether and another with the use of Soxhlet. Using the ergosterol standard, the quantification curve with correlation coefficient (R) of 0.99 was obtained. The UV analysis of the extracted extracts (in triplicate) showed that liquid-liquid extraction (1.38 g L⁻¹ of ergosterol) yielded less ergosterol when compared to the Soxhlet system (1.65 g L⁻¹ ergosterol), at 282 nm. From these data, comparing with the cost of ergosterol market standard (R \$ 97.00 / g) and with the data obtained, the economic viability analysis was obtained. In order to produce 1.38 g of ergosterol, the cost per gram produced is very high and, therefore, its production by this process becomes economically unfeasible. Considering that 1.65 g of ergosterol were produced, the cost per gram produced was R \$ 12.73 and its yield from this process showed a profit of R \$ 84.27 / g produced. Through the investment analysis, the initial investment for the production of ergosterol by the Soxhlet process totals R \$ 12,481.00 and considering that this type of production leads to a profitability of R \$ 84.27 / g produced.

KEYWORDS: Pro-vitamin D₂. Soxhlet. Spectrophotometry. Ergosterol. *Ganoderma lucidum*.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 *Ganoderma lucidum*

Ganoderma lucidum (Curt Fr.) P. Karst. é uma espécie da classe dos Basidiomycetes conhecido como um fungo fitopatogênico e mais de 250 espécies são descritas no mundo. Por causa de seus benefícios à saúde ganhou a popularidade como um suplemento dietético, não somente em China e em Japão, mas também na América e em outras partes do mundo. A razão pela qual atrai a atenção internacional como uma fonte natural valiosa é devido à grande variedade de suas atividades biológicas, tais como efeitos antitumoral, imunomodulador, cardiovascular, respiratório, anti-hepatotóxico e antinociceptivo (ação contra a dor). A diversidade das ações biológicas de *Ganoderma* pode ser atribuída ao fato de possuir uma gama de compostos químicos incluindo alcalóides, aminoácidos, peptídeos, esteróides, ácidos graxos, outros ácidos orgânicos e elementos inorgânicos. Os principais compostos com atividades farmacológicas significativas parecem ser triterpenos e polissacáridos (JONG; SCHINNER, 2000).

Mais de 50 polissacáridos carcinostáticos foram isolados e são conhecidos por serem compostos únicos neste cogumelo (KIM; KIM, 2002). Deste modo, os produtos de *G. lucidum* com diferentes triterpenos e polissacáridos ou combinações destes dois grupos são mais susceptíveis de resultar em diferentes atividades farmacológicas

(KUBOTA et al., 1982).

O fungo *Ganoderma lucidum* tem sido utilizado no tratamento de hepatite crônica, por apresentar intensa atividade anti-hepatotóxica. Além disso, foram relatadas atividade anti-HIV em um extrato solúvel em água de *G. lucidum* em compostos como ganoderiol F, ganodermanontriol, ácido ganodérico B, ganodermanondiol, ganodermanontriol, ácido ganoluídico A e lucidumol B. (EL-MEKKAWY, 1998; HATTORI; EL-MEKKAWY; MESELHY, 1999; MIN et al., 1998).

G. lucidum possui uma enorme quantidade de esteróides, na qual é dividido em ergosterol e colesterol. O projeto em questão irá abordar a extração e quantificação do ergosterol a partir do fungo *Ganoderma lucidum*.

1.2 Ergosterol

O ergosterol é o principal esteroide presente nas células ou membranas miceliais da grande maioria dos fungos. Os maiores níveis deste composto encontram-se nas camadas fosfolipídicas da membrana fúngica, onde o ergosterol desempenha uma importante função estrutural e hormonal na progressão do ciclo celular (GOAD, 1994; GOOSEY, PEACOCK, 1989; RICARDO, 2013).

O ergosterol cujo nome químico é ergostatrien-3 β -ol apresenta a fórmula empírica $C_{28}H_{44}O$ e a massa molecular 386,66 g/mol (CAHAGNIER, 1988). É um composto sólido, cristalino, incolor e com um ponto de fusão na ordem dos 161-166°C, no vácuo, suporta a temperatura de 250°C sem decomposição (FERREIRA, 1994).

É praticamente insolúvel em água, porém apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos, como o etanol, e possui boa estabilidade na manipulação laboratorial, principalmente, quando conservado em meio alcalino (GESSNER; SCHIMITT, 1996). Sob influência da luz ultravioleta, o anel diênico B abre-se, originando o ergocalciferol (vitamina D₂).

Segundo Nam (2001), certa quantidade de peróxido de ergosterol foi isolada para se determinar a existência de atividade biológica. Os resultados obtidos foram concentrações 50% inibidoras de peróxido de ergosterol contra células de tumor gástrico humano, células de hepatoma humano, células de tumor colo-rectal humano e sarcoma-180 de murino. (NAM et al., 2001).

O ergosterol atua como antioxidante de membrana, além de possuir propriedades anticancerígenas e antimutagênicas da vitamina D₂, possuir menor toxicidade e o poder modificador do efeito do colesterol na progressão do ciclo celular humano, além de seus efeitos antitumorais. (SLOMINSKI et al., 2005).

A figura 1, abaixo, mostra a estrutura orgânica do ergosterol, que possui fórmula molecular $C_{28}H_{44}O$ e massa molar de 386,66g/mol.

(C₂₈H₄₄O, M_{molar} = 396,65 g/mol).

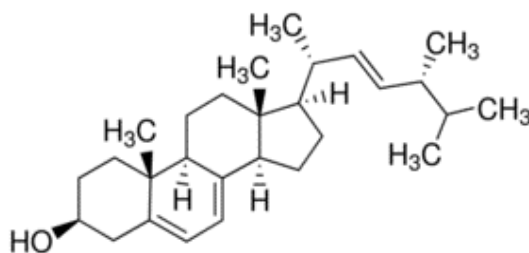


Figura 1 - Estrutura do ergosterol

Fonte: ELLIS, 2002.

1.3 Degradação do Ergosterol

A molécula de ergosterol, quando exposta a luz ultravioleta, sofre uma transformação fotossintética, que por sua vez leva à formação de uma variedade de produtos da fotoirradiação, principalmente as pré-vitaminas D₂ tais como taquisterol e lumisterol que, de forma espontânea, sofrem um rearranjo térmico levando à formação de vitamina D₂, conhecida também como ergocalciferol. Esta substância é essencial para o bom funcionamento dos ossos e, recentemente, tem sido destacada a sua função imunoestimuladora e o seu efeito preventivo no tratamento alguns tipos de cancro e outras doenças crónicas (PHILLIPS et al., 2011; TEICHMANN et al., 2007).

O ergosterol é termoestável, mas fotossensível uma vez que sob influência da luz ultravioleta, o anel diênico B abre-se, originando o ergocalciferol (vitamina D₂), a mais importante pró vitaminas D. O espectro no UV mostra bandas com os máximos de absorção em 262, 271, 282 e 293 nm, sendo a sua absorção máxima em 282 nm (SOLOMONS, 1994).

1.4 Extração De Ergosterol

Há a possibilidade de se quantificar a biomassa fúngica pela determinação de espécies específicas de fungos, através de suas moléculas e a relação com a massa seca micelial. Foram analisadas duas substâncias, a glucosamina e o ergosterol, porém o ergosterol é considerado superior a glucosamina quando em relação a uma biomassa fúngica viva. (GESSNER et al., 1991).

A extração do ergosterol pode ser feita por dois métodos mais conhecidos, que são a homogeneização em metanol pelo aquecimento ou refluxo do mesmo, ou por saponificação direta em hidróxido de potássio (KOH) alcóolico. (GESSNER et al., 1991).

1.5 Análise e Quantificação de Ergosterol

O crescente interesse em testes de ergosterol requer métodos analíticos quantitativos rápidos e precisos. Vários métodos para a detecção de ergosterol em

diferentes tipos de amostras foram descritos (por exemplo, extração e derivatização - saponificação seguidos de CG/EM ou CLAE/EM). Em geral, a análise do ergosterol por CG/EM ou CLAE/EM requer cerca de 2 h por amostra. Os métodos são tediosos e demorados devido à longa preparação da amostra e aos grandes requisitos de tamanho da amostra. Os longos tempos de preparação da amostra são obviamente desvantajosos e os procedimentos em várias etapas são propensos à perda de analitos ou à contaminação das amostras. (GÓRECKI; PARSI, 2006).

O ergosterol e os ésteres de ergosterol nas trufas foram separados e quantificados por Villares et al. A curva de calibração da área do pico (A) contra a concentração (C) para o ergosterol a 280 nm ($A = 2.10^7C + 13,773$) deu uma boa resposta linear ao longo de uma ampla gama de concentrações (0,1 - 1,0 mg/mL) com um coeficiente de correlação (r) de 0,999. O limite de detecção foi determinado em 0,023 mg / mL e o limite de quantificação foi de 0,076 mg / mL. Quatro determinações repetidas foram realizadas no mesmo dia e doze determinações replicadas foram feitas em três dias diferentes. O método mostrou boa repetibilidade (intra-dia) e reprodutibilidade (inter-dia) para amostras de trufas pelo desvio padrão relativo (0,5% R.S.D e 3% R.S.D., respectivamente). (VILLARES et al., 2012).

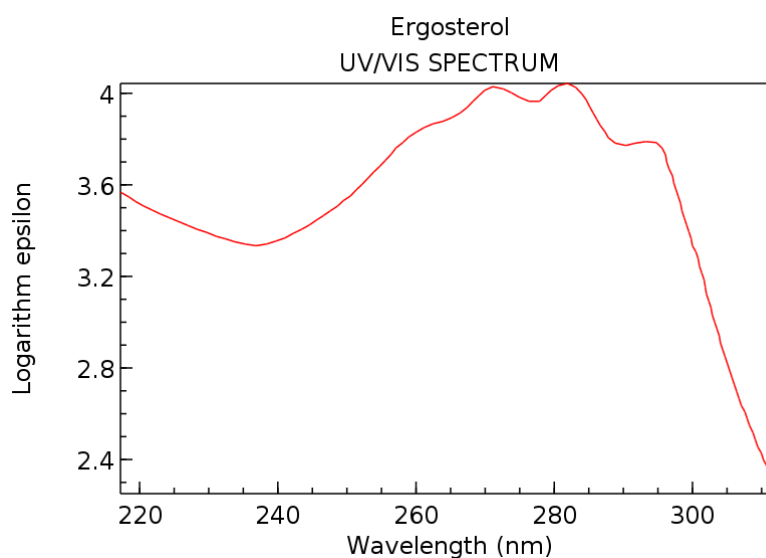


Figura 2 - Espectro de UV do ergosterol e suas bandas características.

Fonte: LANG, 1962.

1.6 Viabilidade Econômica

De acordo com Groppelli e Nikbakht (2010), um projeto de investimento necessita ser analisado, em relação a viabilidade econômica e financeira, levando-se em conta à sua iniciação, planejamento, execução, controle e encerramento. Dessa forma, irá indicar uma previsão de fluxo de caixa com a indicação dos valores de dispêndio (saídas de valores) bem como as receitas obtidas (entradas de valores). (GROPPELLI; NIKBAKHT, 2010).

Segundo Hirschfeld (2000), o estudo da viabilidade econômica de um investimento seria um exame do próprio projeto que será executado, considerando os aspectos jurídicos, comerciais, técnicos, administrativos e financeiros. Esse projeto só se tornará viável se for demonstrada a máxima eficiência econômica e financeira. (HIRSCHFELD, 2000).

Dessa forma, o presente projeto tem como objetivo obter, quantificar e analisar a viabilidade econômica para a obtenção e quantificação de ergosterol a partir de resíduos de compostos do cogumelo *Ganoderma lucidum*.

2 | METODOLOGIA

2.1 Extração Soxhlet

Colocou-se 150 mL de etanol 96% (marca: CRQ, lote: 003741) num balão de 200 mL e 6,52g de matéria prima (resíduo do fungo *Ganoderma lucidum*) dentro do reservatório de vidro, esperou-se o solvente entrar em ebulição e preencher o reservatório até que se atingisse a altura do sifão, levando então o extrato para o balão e completando a extração. Repetiu-se o experimento por mais duas vezes, originando a triplicata. Feito isso, colocou-se as amostras em três vidros de cor âmbar para que as amostras não degradassem em contato com a luz. Posteriormente, as amostras foram analisadas por espectrofotometria no UV-Vis em 282 nm.

2.2 Extração Líquido/Líquido

Primeiramente pesou-se a matéria prima (6,52g do resíduo do fungo *Ganoderma lucidum*) em balança analítica e o material foi depositado dentro de um papel de filtro em forma de cartucho, com apoio de um béquer de 50 mL. Feita a pesagem, colocou-se a matéria prima dentro de um erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se 150 mL de etanol 96% com uma proveta de 100 mL. O erlenmeyer foi levado até o banho ultrassônico (marca: Quimis, modelo: 033502, lote: 14100997), onde ficou por 20 minutos sonicando. Ao ser retirada do banho, a amostra foi filtrada e deixou-se o sobrenadante (substância já extraída). Posteriormente, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis de feixe simples JENWAY (modelo: 7305, série: 56171), em 282nm.

2.3 Análise por Espectrofotometria No UV-VIS

Foram preparadas quatro soluções em etanol com concentrações diferentes de padrão de ergosterol: 0,3500g.L⁻¹, 0,1700g.L⁻¹, 0,0875 g.L⁻¹ e 0,0438 g.L⁻¹, respectivamente. As amostras foram analisadas em $\lambda_{\text{máx}} = 282 \text{ nm}$ e em triplicata. Utilizou-se o etanol puro como branco. O padrão mostrou boa solubilidade no solvente utilizado.

As leituras de absorvâncias obtidas e de suas respectivas concentrações foram tratadas via software Excel e um gráfico foi obtido. A partir do gráfico e do software, após a linearização da curva, pode-se obter a equação que relaciona absorvância com a concentração e o valor do coeficiente de correlação (R) (SKOOG et al., 2006).

3 | ANÁLISES E DISCUSSÃO

Foram feitas três extrações a partir de resíduo de *Ganoderma lucidum*. A média das massas iniciais de resíduo de *Ganoderma* utilizado na extração por Soxhlet foi de 6,5274 g com desvio de +/- 0,001. Já a média das massas iniciais de resíduo de *Ganoderma* utilizado na extração líquido-líquido foi de 6,5272 g com desvio de +/- 0,004.

3.1 Curva de Calibração

O padrão de ergosterol foi diluído em etanol e analisado por UV-Vis (em 282 nm) e em triplicata, como indica a Tabela 1. Para cada uma das quatro amostras foram feitas análises em triplicata da absorvância (Análise I, Análise II e Análise III).

	Concentração (g L ⁻¹)	Análise I	Análise II	Análise III	Média	Desvio Padrão (+/-)
Amostra 1	0,3500	0,163	0,159	0,162	0,161	0,002
Amostra 2	0,1700	0,135	0,136	0,136	0,136	0,001
Amostra 3	0,0875	0,107	0,106	0,105	0,106	0,001
Amostra 4	0,0438	0,092	0,087	0,088	0,089	0,003

Tabela 1 – Valores da concentração e absorvância de cada amostra.

Fonte: elaborado pela autora.

Na figura 3, abaixo, pode-se observar a curva de calibração analítica do ergosterol, assim como identificar o coeficiente de linearização (R), obtido através da equação da reta já conhecida pelo gráfico antecedente, é apresentada na Equação 1:

$$y = 0,2264.x + 0,0834 \quad (1)$$

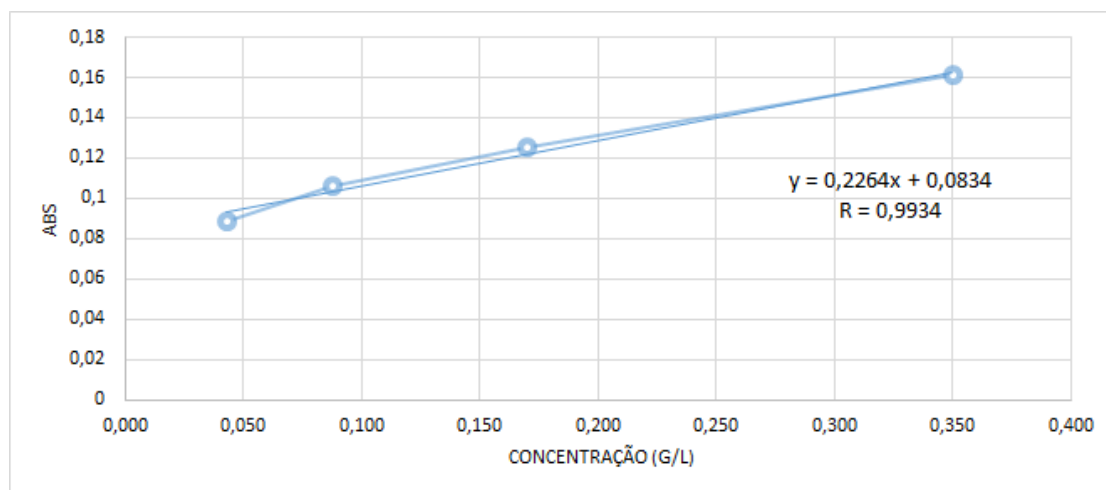


Figura 3 - Curva de calibração analítica do ergosterol.

Fonte: elaborado pela autora.

3.2 Determinação da Concentração de Ergosterol nas Amostras

Cada amostra obtida foi analisada por UV-Vis, em 282 nm, e suas absorbâncias foram tabuladas. Utilizando a Equação 1, foram obtidos os valores de concentração em g.L^{-1} que são mostrados na Tabela 2 e 3, respectivamente.

Absorbância	Concentração (g L^{-1})
0,4123	1,45
0,4753	1,73
0,4860	1,78
Média	1,65
Desvio (+/-)	0,18

Tabela 2 - Dados de absorbância e de concentração (g L^{-1}) obtidas para as amostras de Soxhlet.

Fonte: elaborado pela autora.

Absorbância	Concentração (g L^{-1})
0,4050	1,42
0,3790	1,31
0,4060	1,42
Média	1,38
Desvio (+/-)	0,07

Tabela 3 – Dados de absorbância e de concentração (g L^{-1}) obtidas para as amostras Líq-Líqu.

Fonte: elaborado pela autora.

3.3 Determinação da % Em Massa de Ergosterol

A partir dos dados das médias das concentrações obtidos nas Tabelas 2 e 3, e da massa inicial de *Ganoderma*, pode-se determinar a % de ergosterol obtido em cada uma das extrações, como pode ser visualizado na Tabela 4.

EXTRAÇÃO POR SOXHLET (massa por L)		
Massa inicial = 43,52 g	Massa de Ergosterol = 1,65 g	% em massa = 3,79%
EXTRAÇÃO LÍQ-LÍQ (massa por L)		
Massa inicial = 43,51 g	Massa de Ergosterol = 1,38 g	% em massa = 3,17%

Tabela 4 - Cálculo das % em massa de ergosterol em cada uma das extrações.

Fonte: elaborado pela autora.

Para a extração foram propostos dois estilos de extrações que estavam disponíveis e eram rápidos: a extração líquido-líquido e a extração por Soxhlet. O solvente utilizado para ambas extrações foi o álcool etílico, pois no teste de solubilidade do padrão foi o solvente que se mostrou mais eficiente em sua solubilização. Segundo o *Specification Sheet* do ergosterol (>75%) fornecido pela Sigma Aldrich, sugere o uso de etanol para análises de UV-Vis de 281 a 282 nm (SIGMA ALDRICH).

Baseando-se na curva de calibração analítica obtida por espectrofotometria de UV-Vis, pode-se observar que o valor de $R = 0,9934$, calculado automaticamente pelo software Excel, está próximo de 1 e, portanto, foi considerado satisfatório, visto que confirmou a linearidade das amostras, sendo este um bom ajuste linear dos dados, indicando que o sistema obedeceu a Lei de Lambert-Beer (SKOOG et al., 2006).

3.4 Determinação das Potenciais Perdas em Ergosterol pelo Produtor

Segundo informações do produtor fornecedor de resíduo, estima-se que cerca de 2 toneladas de resíduo de *Ganoderma lucidum* sejam descartados ao ano. Fazendo uma estimativa e levando-se em conta que a melhor extração foi no sistema Soxhlet, de 43,52 g de resíduo que contém 1,65 g de ergosterol (rendimento de 3,79%), permitiu calcular que em 2 toneladas descartadas podem conter cerca de 75,8kg de ergosterol. Apenas como estimativa, obteve-se o orçamento do ergosterol no valor de R\$ 97,00 por grama g (> 75%) junto à ao site da Sigma Aldrich. Levando-se em conta esses dados, o produtor poderá estar descartando um valor estimado de R\$ 7.352.600 em ergosterol ao ano (estimativa baseada no composto isolado e puro).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram avaliados dois caminhos disponíveis de extração de ergosterol, a partir do resíduo do fungo *Ganoderma lucidum*. Optou-se pelo uso do sistema por

espectrofotometria no UV-Vis. Dessa forma, a curva de quantificação do padrão de ergosterol foi confeccionada através de espectrofotometria no UV-Vis (282 nm) e a substância pode ser analisada e quantificada em cada método de extração, permitindo o estudo de viabilidade econômica dos processos. A curva de calibração obtida está de acordo com a Lei de Lambert-Beer, já que pôde-se obter um R igual a 0,9934 e, a partir da equação de reta e dos dados de absorbância obtidos das amostras das extrações, concluiu-se que a extração por sistema Soxhlet foi a mais eficiente com obtenção de 1,65 g L⁻¹, mostrando um rendimento de 3,79%. Com esses dados, verificou-se a possibilidade de utilização de um sistema simples, rápido e eficaz na extração do ergosterol nessa espécie de fungo. Através da análise da viabilidade econômica, pode-se concluir que para obter 1,38 g L⁻¹ por extração líquido-líquido, o seu custo por cada grama se torna 32 vezes maior que o do sistema Soxhlet, enquanto que para se obter 1,65 g L⁻¹ por extração de Soxhlet, calculou-se um custo de R\$ 12,73 por cada grama de ergosterol. Portanto, quando se comparam os dados com o custo do grama de ergosterol de mercado, conclui-se que a obtenção pelo sistema Soxhlet apresenta um lucro de R\$ 84,27 por cada grama produzida, sendo o sistema mais viável.

REFERÊNCIAS

CAHAGNIER, B. Qualita Microbiologique dês Grainset Teneurs en Ergosterol. [s.l.]: **Industries Alimentaires et Agricoles**. v.1, p. 5-15, 1988.

ELLIS, D. Amphotericin B: spectrum and resistance. **J. Antimicrob. Chemother.** Austrália, 2002. v. 1, n. 49, p. 7-10.

EL-MEKKAWY, S. et al., Anti-HIV and anti-HIV-protease substances from Ganoderma lucidum, **Phytochemistry**, v. 49, n. 6, p. 1651–1657, 1998.

FERREIRA, G. F. A. **Nutrição humana**. 2 ed. Lisboa: Serviço de Educação. Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

GESSNER, M. O.; BAUCHROWITZ, M. A.; ESCAUTIER, M. Extraction and quantification of ergosterol as a measure of fungal biomass in leaf litter. **Microb. Ecol.** França. v. 22, p. 285-291, 1991.

GESSNER, M.O.; SCHIMITT, A.L. Use of solid-phase extraction to determine ergosterol concentrations in plant tissue colonized by fungi. **Applied Environmental Microbiology**. Alemanha, v. 62, n. 2, p. 415-419, 1996.

GOAD, L.J. The effects of antifungal compounds on growth and sterol metabolism in plants and protozoa. **Biochemical Society Transactions**. Liverpool, v. 22, p. 269-635, 1994.

GOOSEY, M.W.; PEACOCK, G.A. Separation of fungal sterols by normal-phase high performance liquid chromatography-application to the evaluation of ergosterol biosynthesis inhibitors. **Journal of Chromatography**. Oxfordshire, 18 jan. 2002. v. 469, p. 293-303.

GROPPELLI, A. A; NIKBAKHT, E. **Administração Financeira**. São Paulo: Saraiva, 2010.

- HATTORI, M.; EL-MEKKAWY, S.; MESELHY, R.. Inhibitory effects of components from *Ganoderma lucidum* on the growth of human immunodeficiency virus (HIV) and the protease activity. In: PROCEEDINGS OF THE 1ST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GANODERMA LUCIDUM IN JAPAN, n. 49, 1999. Japão. p. 128–135.
- HIRSCHFELD, H. **Engenharia Econômica e Análise de Custos**. 7. Ed. São Paulo: Atlas, 2000.
- JONG, S.C.; BIRMINGHAM, J.M., Medicinal benefits of the mushroom *Ganoderma*, **Advances Applied Microbiology**. [s.l.] v. 37, p. 101–134, 2000.
- KUBOTA, T. et al. Structures of ganodermeric acid A and B, two new lanostane type bitter triterpenes from *Ganoderma lucidum* (Fr.) Karst. **Helvetica Chimica Acta**, [s.l.], v. 65, n.2, p. 611–619, 1982.
- LANG, L., **Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region**. Ed 3515. New York: Ed. Academic Press. v. 136, p. 519, 1962.
- MIN, C.N. et al. Triterpenes from the spores of *Ganoderma lucidum* and their inhibitory activity against HIV-1 protease, **Chem. Pharm. Bull.** Japão, v. 46, n. 10, p. 1607–1612, 1998.
- NAM, K. S. et al. Cytotoxic activities of acetoxyscirpenediol and ergosterol peroxide from *Paecilomyces tenuipes*. **Life Sciences**. Coréia do Sul, Seul, 01 jun. 2001., v. 69, ed. 2, p. 229-237.
- PARSI, Z.; GÓRECKI, T. Determination of ergosterol as an indicator of fungal biomass in various samples using non-discriminating flash pyrolysis. **Journal of Chromatography A**. Ontário, Waterloo. 04 ago. 2006., p. 145–150.
- PHILLIPS, K.M. et al. Vitamin D and sterol composition of 10 types of mushrooms from retail suppliers in the United States. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Virginia, 27 jul. 2011, v. 59, p. 7841–7853.
- RICARDO, S. C. N. **Quantificação do teor de ergosterol por HPLC-UV e determinação da atividade antioxidante no cogumelo *Pleurotus ostreatus* comercializado e cultivado em borras de café e palha de trigo**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) - Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Portugal, 2013.
- SCHINNER, F.; HUBLIK, G. Characterization and immobilization of the laccase from *Pleurotus ostreatus* and its use for the continuous elimination of phenolic pollutants. **Enzyme Microb. Technol.** Estados Unidos, v. 27, n. 3, p. 330–336, 2000.
- SIGMA ALDRICH. **Loja online de materiais de laboratório**. São Paulo, Brasil. Disponível em: <[Estudos Interdisciplinares: Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 2](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=57-87-4&interface=CAS%20No.&N=0&mode=partialmaxfocus=product&lang=pt®ion=BR&focus=product&gclid=CjwKCAjwqLbIBRBYEiwAV3pCJt2VpQk3-TKpffCcFWbEeJKQfePc9X2F2XTC-qzSe-Gw1eYRbFZHoBoCGj0QAvD_BwE.>, Acesso em: 20 fev. 2018.</p>
<p>SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.</p>
<p>SLOMINSKI, A. et al., Enzymatic metabolism of ergosterol by cytochrome P450sc6 - a Biologically Active 17α, 24-Dihydroxyergosterol. Chemistry & Biology. Tennessee, v. 12, ed. 8, p. 931-939, 2005.</p>
<p>SOLOMONS, T.W. G. Química Orgânica. 3 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos Editora Ltda., 1994.</p>
<p>TEICHMANN, A. et al. Sterol and vitamin D₂ concentrations in cultivated and wild grown mushrooms: effects of UV irradiation. Lwt- Food Science and Technology. [s.l.], v.5, n. 40, p. 815–822, 2007.</p>
</div>
<div data-bbox=)

VILLARES, A. et al. Identification and quantification of ergosterol and phenolic compounds occurring in Tuber spp. truffles. **Journal of food composition and analysis**. Soria, Espanha. 28 dez. 2011, v. 26, p. 177-182.

FABRICAÇÃO DE SENSOR DE GÁS AMÔNIA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES ISOLANTES

Deuber Lincon da Silva Agostini

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

André Antunes da Silva

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Bruno Henrique de Santana Gois

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Jessyka Carolina Bittencourt

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Clarissa de Almeida Olivati

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Pedro Leonardo Silva

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Vagner dos Santos

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

Vilson Silva Nascimento

UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física.
Presidente Prudente – SP

RESUMO: Este trabalho apresenta o desenvolvimento de sensores, através da técnica de eletrofiação, com os polímeros condutores polianilina (PANi), Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS) e polipirrol (PPy) em uma matriz de polímero isolante poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), para a detecção de gás amônia. Nos últimos anos materiais nanométricos e micrométricos têm sido amplamente estudados como possíveis candidatos para a aplicação em sensores de gases. Foram desenvolvidas nanofibras, depositadas em circuitos interdigitados (IDEs), para uma melhor resposta na detecção de gás amônia, sendo caracterizada morfológicamente através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletricamente, quando exposto ao gás amônia, através de medida

elétrica DC.

PALAVRAS-CHAVE: eletrofição, sensores orgânicos, nanofibras.

FABRICATION OF AMMONIUM GAS SENSOR THROUGH THE ELECTROSPINNING TECHNIQUE OF CONJUGATED POLYMERS IN INSULATING MATRIXES

ABSTRACT: This paper presents the development of sensors by electrospinning with conducting polymers like polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) and polypyrrole (PPy) in an insulating polymer matrix like poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) for the detection of ammonia gas. In recent years nanometric and micrometric materials have been widely studied as possible candidates for the application in gas sensors. It was developed nanofibers, deposited in interdigitated circuits (IDEs), for a better response in the detection of ammonia gas, being characterized morphologically by scanning electron microscopy (SEM) and electrically through electrical measurement DC, when in contact with ammonia gas.

KEYWORDS: electrospinning, organics sensors, nanofibers.

1 | INTRODUÇÃO

Um dos primeiros sensores de gás foi desenvolvido em 1925, com o passar dos anos e os avanços tecnológicos, as necessidades de melhorias fizeram com que os sensores de gases evoluíssem e hoje são equipamentos de segurança indispensáveis para indústrias, principalmente as que envolvem produção de substâncias potencialmente tóxicas e perigosas, principalmente produtos inflamáveis ou até mesmo na área da avicultura e frigorífica, onde ocorre a liberação de gás amônia. Diversos acidentes já ocorreram, envolvendo asfixia, intoxicação, explosões e perdas de vidas, trazendo à tona a gravidade do problema e a importância da utilização desses sensores.

Regulamentações mais rígidas que controlam emissões, segurança e saúde exigem sensores de maior sensibilidade, estabilidade e seletividade em diferentes ambientes. Isto requer um processamento eficiente e expansão contínua no desenvolvimento de sensores. Embora os sensores de uma grande variedade de tipos estejam bem estabelecidos nas indústrias de processo, agricultura, medicina e muitas outras áreas, ainda o desenvolvimento de materiais de detecção com alta capacidade de detecção está a avançar a um ritmo sem precedentes. Nos últimos anos materiais nanométricos e micrométricos têm sido amplamente estudados como possíveis candidatos para a fabricação de sensores de gases (QURESHI, 2009).

Os sensores de gás possuem um mecanismo bem simples: o gás quando detectado pelo sensor faz com que ele emita um sinal elétrico, com intensidade proporcional à concentração de gás, como apresentado na Figura 1.

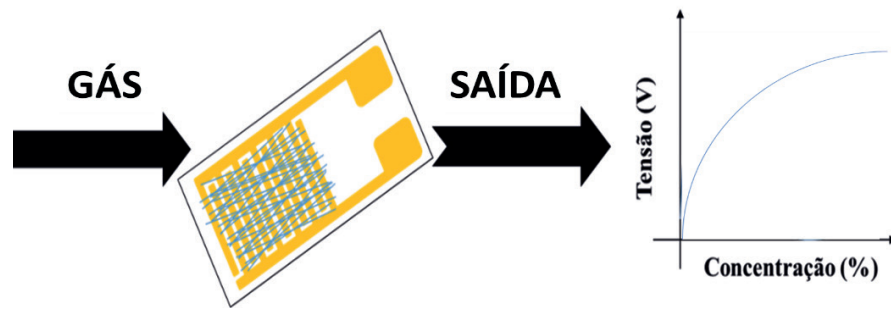


Figura 1 - Sistema de funcionamento do sensor de gás.

Tecnologias de processamento para produzir e funcionalizar nanofibras de polímeros conjugados têm sido alvo de enormes avanços na última década (DOSHI, 1995; FONG, 1999; CANESI, 2012), principalmente devido à sua relação de alta área superficial para um baixo volume, anisotropia óptica e morfológica (CHUANGCHOTE, 2008).

A Figura 2 apresenta o sistema de eletrofiação que permite o desenvolvimento de membranas poliméricas constituídas de nanofibras orientadas ou aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional.

Nanofibras eletrofiadas possuem área superficial até 10^3 vezes maior quando comparadas com microfibras (ARAÚJO, 2013), podendo ter estrutura porosa e condutividade elétrica (HUANG, 2003; CHRONAKIS, 2006; JI, 2010; LIN, 2012), sendo uma estratégia para aumentar a sensibilidade e resposta do material (RENEKER, 1996; MACDIARMID, 2001; THERON, 2001).

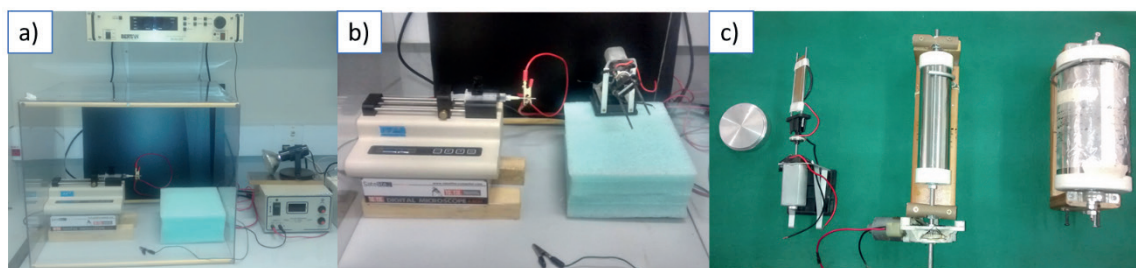


Figura 2 - Sistema de eletrofiação a) uma fonte de alta tensão, uma bomba de seringa; b) montagem do sistema com coletor e c) coletores disponíveis.

Outras propriedades físico-químicas, tais como: transporte de carga, condutividade térmica, capacidade de adsorção molecular, podem ser significativamente melhoradas quando comparadas com a formação de filmes, membranas ou materiais à base de fibras macroscópicas (WANG, 2012).

Soluções de semicondutores processados em nano e microfios são de grande interesse, uma vez que combinam dimensionalidade única e propriedades funcionais com facilidade de fabricação (KIM, 2010; PERSANO, 2015). Em particular, as fibras eletrofiadas de polímeros conjugados têm recebido uma atenção crescente nos últimos anos, graças à simplicidade e versatilidade desta técnica de processamento (CULLINAN, 2012; GREINER, 2007; LI, 2004).

Polímeros conjugados como polipirrol (PPy), polianilina (PANI), ou Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS),

Figura 3, podem ser processados juntamente com um polímero isolante pela técnica de eletrofiação para aplicações em sensores de gás (CANESI, 2012; JI, 2010; GRANATO, 2009; CHRONAKIS, 2006; LIU, 2004; WANG, 2009; MERLINI, 2012.).

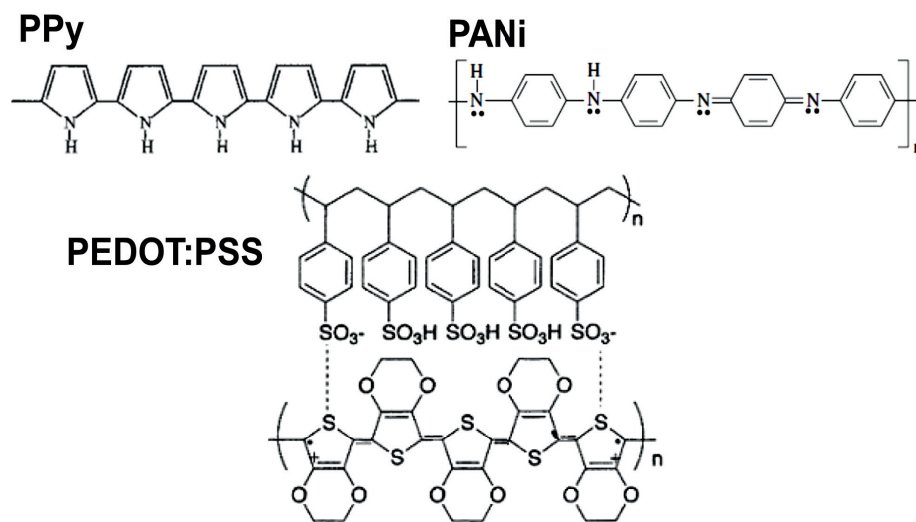


Figura 3 – Estrutura química dos polímeros condutores PPy, PANi e PEDOT:PSS.

Os polímeros conjugados apresentam uma boa geometria, especialmente em relação à razão de aspecto (relação comprimento/largura), desempenhando um papel importante na formação de uma rede condutora na matriz do polímero isolante, ou seja, aumentando-se a razão de aspecto do aditivo condutor o limiar de percolação da mistura polimérica pode ser diminuído, proporcionando que uma menor fração mássica seja necessária para que possa ser atingido maior contato físico entre as fibras (LIN, 2015).

A alta mobilidade no transporte de carga, assim como um bom acoplamento com eletrodos e com interfaces dielétricas, são requisitos cruciais para a aplicação destes polímeros condutores como atuadores em sensores (EDMONDSON, 2012).

Conseguir elevados valores de mobilidade carga é muito importante para melhorar a performance, aumentando a velocidade de operação de detectores, desafio científico e tecnológico que pode ser alcançado com a eletrofiação de polímeros condutores em matrizes isolantes, pois as nanofibras eletrofiadas permitem uma configuração alongada das cadeias dos polímeros conjugados formando um empilhamento molecular π - π^* , sendo este empilhamento interligado e ordenado com a orientação das nanofibras através da forte força cisalhamento requerida durante o processo de eletrofiação (EDMONDSON, 2012).

Uma série de trabalhos demonstraram que nanofibras poliméricas, devido à sua organização interna supramolecular, frequentemente mais ordenada e melhor orientação molecular, também contribuem para um aumento na mobilidade de carga (FANG, 1997; ZHAO, 2005).

Considerando a importância da escolha da matriz polimérica para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas condutoras com propriedades adequadas, os polímeros isolantes poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(álcool vinílico) (PVA), Figura 4, mostram-se apropriados, devido as suas propriedades mecânicas superiores e fácil processabilidade (PARK, 2010; JOULAZADEH, 2014).

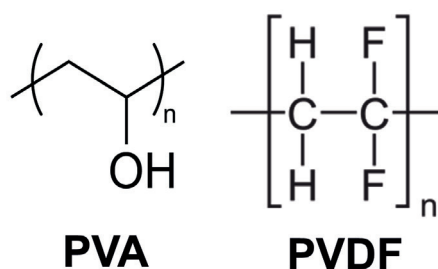


Figura 4 – Estrutura química das matrizes isolantes PVA e PVDF utilizadas no processo de eletrofição.

Recentemente, verificou-se que as nanoestruturas unidimensionais (1-D), de nanotubos e nanofibras, em sensores de gás mostraram melhor resposta de detecção, em comparação com outras estruturas devido à sua maior superfície em relação ao volume (JOULAZADEH, 2015).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados os polímeros isolantes PVA (*Sigma Aldrich*), MM 130.000, 99% hidrolisado e PVDF (*Arkema*), MM 534.000, sendo o poli(álcool vinílico) (PVA) dissolvido em água ultrapura e o poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) dissolvido em dimetilformamida (DMF). Os polímeros condutores utilizados foram polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS), todos *Sigma-Aldrich*.

2.2 Avaliação Morfológica das Nanofibras

A morfologia das nanofibras foram avaliadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que é utilizada em diversas áreas, podendo fornecer informações detalhadas, com aumentos de até 300.000 vezes. O MEV permite o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais das amostras eletrofiadas, pois possui alta profundidade de foco, podendo obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, produzindo imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes sem perder a nitidez. As imagens das amostras eletrofiadas foram obtidas através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários

(SE) em alto vácuo e temperatura constante.

2.3 Dispositivo sensor de gás

Para as medidas de gás foi utilizado um sistema de gás acoplado a um equipamento de medida elétrica DC, conforme descrito na Figura 5. O sistema conta com um cilindro de nitrogênio ($N_{2(g)}$) que pode passar pela linha (1), purgando apenas N_2 no elemento sensor (4), ou passar pela linha (2), no qual o N_2 será borbulhado em uma solução (3) de hidróxido de amônio ($NH_4OH_{(l)}$) liberando o gás amônia ($NH_{3(g)}$) no elemento sensor (4).

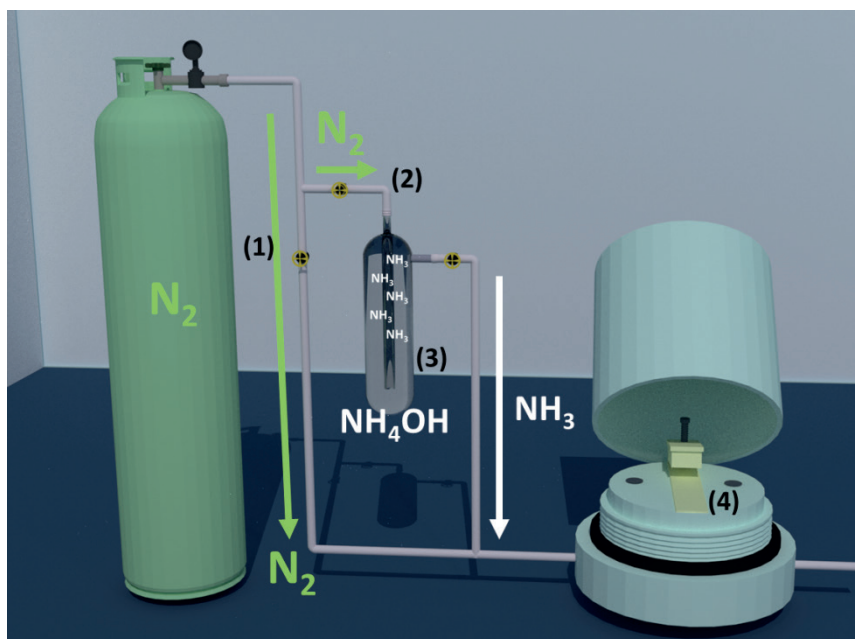


Figura 5 – Sistema para detecção de gases. (1) linha com gás N_2 , (2) linha no qual é produzido o gás amônia em (3) e (4) localização do elemento sensor acoplado a um equipamento de medida elétrica DC.

Para verificar as modificações na corrente elétrica causadas pelo gás no elemento sensor (4), foram utilizados eletrodos interdigitados de ouro, IDEs (*Interdigitated Electrodes*), conforme a Figura 6. A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa condutividade.

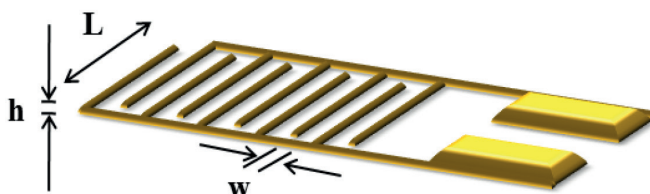


Figura 6 - Representação IDE com $N = 10$ dígitos, h altura, L comprimento e w largura dos dígitos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w).

Os substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos

(LMF) do laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

O equipamento de medida elétrica em corrente contínua (DC) acoplado em (4) permitiu realizar medidas de corrente elétrica ($i(A)$) *versus* tempo ($t(\text{min})$) quando os IDEs com as nanofibras depositadas foram expostos aos gases. Foi utilizado uma Fonte Keithley 238 (High Voltage Source Measure Unit). Assim os IDEs com as nanofibras foram submetidos a uma tensão fixa de 5 V, tensão ideal para o funcionamento de equipamentos eletrônicos devido ao baixo consumo de energia elétrica.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais fiados através da técnica de eletrofiação apresentaram fibras com diâmetros menores que 400 nm, Figura 7, sendo ideal para a aplicação em sensores que utilizam os IDEs com as dimensões utilizadas neste trabalho e com diâmetro muito inferior quando comparado com a largura entre dois dígitos ($\sim 110 \mu\text{m}$) de polos opostos.

Houve também uma boa aderência das nanofibras ao substrato, com uma pequena coalescência para as amostras a base de PVA, tal fato ocorre devido a baixa volatilidade da água utilizada como solvente para este polímero isolante, porém com boa interação entre os polímeros condutores, PANi e PEDOT:PSS, e o PVA, fato que não ocorreu na amostra de PVDF/ PPy, no qual é possível ver aglomerados de PPy nas nanofibras de PVDF.

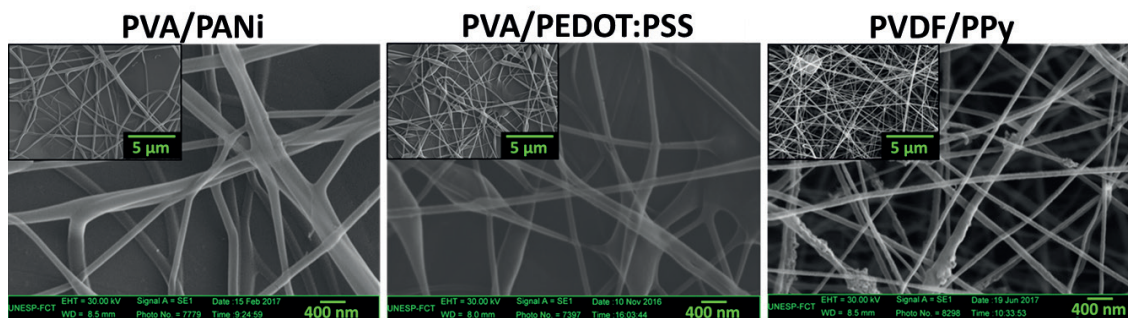


Figura 7 – Morfologia das nanofibras através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As nanofibras apresentaram uma boa distribuição nos IDEs, conforme podemos ver na Figura 7 (*in set*), com excelente cobertura do substrato pela amostra de PVDF/ PPy. A produção de nanofibras de PVDF é mais simples e com maior volume de fibras devido ao solvente utilizado no PVDF, que é a dimetilformamida (DMF), sendo mais volátil que a água, solvente utilizado para as amostras de PVA.

A Figura 8 apresenta a alteração na corrente elétrica (i) em microampères (μA) em função do tempo de exposição aos gases amônia e nitrogênio. Nota-se que todas

as nanofibras produzidas funcionaram como elemento sensor na detecção de gás amônia.

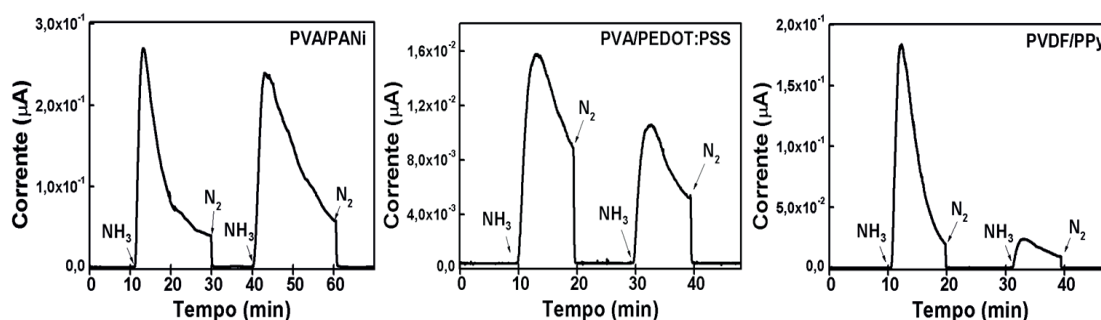


Figura 8 – Análise dos sensores quando em contato com o gás amônia em dois ciclos.

Os polímeros condutores PANi, PEDOT:PSS e PPy interagem com o gás amônia e as trilhas condutoras formadas pelas nanofibras auxiliam na condução mais efetiva em direção aos dígitos dos IDEs, melhorando o sinal de detecção devido ao aumento na área superficial que as nanofibras proporcionam, levando a uma maior interação entre o gás amônia e o elemento sensor (polímero isolante/polímero condutor).

4 | CONCLUSÕES

O uso da técnica de eletrofição para a fabricação de sensores de gás amônia mostra-se uma alternativa viável pelo baixo custo dos polímeros envolvidos, quando comparados a sensores de elementos cerâmicos, por exemplo. A combinação polímero isolante/condutor, processados na forma de nanofibras eletrofiadas, com dimensões equivalentes à dos IDEs utilizados promovem um sinergismo para uma detecção mais rápida e eficiente, dentro de uma tensão de operação, 5 V, compatível com elementos já existentes no mercado.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMat-Unesp), LabMEV-FCT/UNESP, CAPES, CNPq, INEO (Proc. 14/50869-6) e FAPESP (Proc. 2016/06288-4).

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, T. Medeiros et al. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly (ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 2, p. 351-358, 2013.

CANESI, Eleonora V. et al. n-Type Semiconducting Polymer Fibers. **ACS Macro Letters**, v. 1, n. 3, p. 366-369, 2012.

CHRONAKIS, Ioannis S.; GRAPENSON, Sven; JAKOB, Alexandra. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, n. 5, p. 1597-1603, 2006.

CHUANGCHOTE, Surawut; SAGAWA, Takashi; YOSHIKAWA, Susumu. Fabrication and optical properties of electrospun conductive polymer nanofibers from blended polymer solution. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1S, p. 787, 2008.

CULLINAN, Michael A. et al. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 187, p. 162-173, 2012.

DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.

EDMONDSON, Dennis et al. Centrifugal electrospinning of highly aligned polymer nanofibers over a large area. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 35, p. 18646-18652, 2012.

FANG, X. D. H. R.; RENEKER, D. H. DNA fibers by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 36, n. 2, p. 169-173, 1997.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.

GRANATO, Flavio et al. Composite polyamide 6/polypyrrole conductive nanofibers. **Macromolecular rapid communications**, v. 30, n. 6, p. 453-458, 2009.

GREINER, Andreas; WENDORFF, Joachim H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670-5703, 2007.

HUANG, Zheng-Ming et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

Jl, Liwen et al. Fabrication of carbon nanofiber-driven electrodes from electrospun polyacrylonitrile/polypyrrole bicomponents for high-performance rechargeable lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 7, p. 2050-2056, 2010.

Jl, Liwen et al. Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. **Polymer**, v. 51, n. 19, p. 4368-4374, 2010.

JOULAZADEH, Mehrnaz; NAVARCHIAN, Amir H.; NIROOMAND, Mehdi. A comparative study on humidity sensing performances of polyaniline and polypyrrole nanostructures. **Advances in Polymer Technology**, v. 33, n. S1, 2014.

JOULAZADEH, Mehrnaz; NAVARCHIAN, Amir H. Ammonia detection of one-dimensional nanostructured polypyrrole/metal oxide nanocomposites sensors. **Synthetic Metals**, v. 210, p. 404-411, 2015.

KIM, Felix Sunjoo; REN, Guoqiang; JENEKHE, Samson A. One-dimensional nanostructures of π -conjugated molecular systems: assembly, properties, and applications from photovoltaics, sensors, and nanophotonics to nanoelectronics. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 682-732, 2010.

LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LIN, Chih-Jung; LIU, Cheng-Liang; CHEN, Wen-Chang. Poly (3-hexylthiophene)-graphene composite-

based aligned nanofibers for high-performance field effect transistors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 17, p. 4290-4296, 2015.

LIN, Qianqian; LI, Yang; YANG, Mujie. Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 967-972, 2012.

LIU, Haiqing et al. Polymeric nanowire chemical sensor. **Nano letters**, v. 4, n. 4, p. 671-675, 2004.

MACDIARMID, A. G. et al. Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers. **Synthetic Metals**, v. 119, n. 1-3, p. 27-30, 2001.

MERLINI, Claudia et al. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 971-977, 2012.

PARK, Jong-Chul et al. Electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. **Polymer journal**, v. 42, n. 3, p. 273, 2010.

PERSANO, Luana; CAMPOSEO, Andrea; PISIGNANO, Dario. Active polymer nanofibers for photonics, electronics, energy generation and micromechanics. **Progress in Polymer Science**, v. 43, p. 48-95, 2015.

QURESHI, Anjum; ALTINDAL, Ahmet; MERGEN, Ayhan. Electrical and gas sensing properties of Li and Ti codoped NiO/PVDF thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 138, n. 1, p. 71-75, 2009.

RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.

THERON, A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 384, 2001.

WANG, X. F.; DING, B.; YU, J. Y. Functional nanofibers in sensor applications. In: **Functional Nanofibers and their Applications**. Woodhead Publishing, 2012. p. 209-235.

WANG, Ying et al. Ammonia Gas Sensor Using Polypyrrole-Coated TiO₂/ZnO Nanofibers. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 21, n. 12, p. 1432-1438, 2009.

ZHAO, Zhizhen et al. Preparation and properties of electrospun poly (vinylidene fluoride) membranes. **Journal of applied polymer science**, v. 97, n. 2, p. 466-474, 2005.

INVESTIGAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO ESTABILIZADO COM ZIRCÔNIO E SILÍCIO COMO MATRIZ PARA NOVOS DOPANTES

Natali Amarante da Cruz

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS.

E-mail: nataliamarante19@gmail.com

Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP.

E-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP.

E-mail: zaghete@iq.unesp.br

Silvanice Aparecida Lopes dos Santos

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
Instituto de Química.

Campo Grande – MS.

E-mail: silvanicelopes@gmail.com

Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
Instituto de Química.

Campo Grande – MS.

E-mail: lincoln.oliveira@ufms.br

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS.

E-mail: albecava@gmail.com

RESUMO: O dióxido de titânio TiO_2 é um material cerâmico transparente, atóxico, resistente à lixiviação em uma ampla faixa de pH e com propriedade semicondutora adequada para torná-lo um dos melhores fotocatalisadores para purificação de água contaminada com micropoluentes orgânicos. No entanto, a eficiência fotocatalítica deste material depende da predominância da fase anatase livre de defeitos estruturais, o que potencializa a transferência de cargas para o meio reacional. A inserção de dopantes heterovalentes ou o processo de cristalização por tratamento térmico, cujas abordagens objetivam melhorar a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio, provoca a transição de fase irreversível anatase-rutilo, afetando o material consideravelmente. O principal problema a ser resolvido neste caso é conseguir eliminar os defeitos estruturais sem a ocorrência da transição de fases e também possibilitar a dopagem do material com uma série de cátions metálicos absorvedores de radiação luminosa. Neste capítulo é demonstrado como a cristalização deste material foi possível até 800 °C, sem a ocorrência de fase rutilo, mediante a estabilização da fase anatase com 10 mol% de Zr-Si. Também pode se constatar que dopantes críticos para a formação de fases secundárias, como o bismuto e o vanádio, podem ser inseridos na matriz estabilizada sem a ocorrência de fases secundárias até altas

temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: Semicondutor, fase anatase, modificador estruturais.

INVESTIGATION OF TITANIUM DIOXIDE STABILIZED WITH ZIRCONIUM AND SILICON AS A MATRIX FOR NEW DOPANTS

ABSTRACT: TiO_2 titanium dioxide is a transparent, non-toxic, leach resistant material in a wide pH range and with adequate semiconductor properties to make it one of the best photocatalyst for purifying water contaminated with organic micropollutants. However, the photocatalytic efficiency of this material depends on the predominance of the anatase phase free of structural defects, which potentiates the transfer of charges to the reaction medium. The insertion of heterovalent dopants or the crystallization process by heat treatment, whose approaches aim to improve the photocatalytic efficiency of titanium dioxide, causes irreversible anatase-rutile phase transition, affecting the material considerably. The main problem to be solved in this case is to be able to eliminate the structural defects without the occurrence of phase transitions and also to enable the material doping with a series of metallic cations with light radiation absorption properties. In this chapter it is demonstrated how the crystallization of this material was possible up to 800 °C, without the occurrence of rutile phase, by stabilizing the anatase phase with 10% mol of Zr-Si. It can also be seen that critical dopants for the formation of secondary phases, such as bismuth and vanadium, can be inserted into the stabilized matrix without the occurrence of secondary phases at high temperatures.

KEYWORDS: Semiconductor, anatase phase, structural modifiers.

1 | INTRODUÇÃO

As tecnologias de tratamento de água nas Estações de Tratamento de Água são capazes de remover ou degradar alguns tipos de poluentes mutagênicos e cancerígenos, considerados com micropoluentes orgânicos, por serem ativos mesmo em concentrações extremamente baixas. Isso nos traz a necessidade premente de executar tratamento da água destinada ao consumo humano usando métodos avançados (YANG et al., 2010; BARISON, 2015).

A Fotocatálise Heterogênea é um destes processos de oxidação avançado e é um dos mais eficientes para degradação de micropoluentes orgânicos em baixíssimas concentrações. A fotodegradação envolve vários aspectos experimentais, mas a utilização de um semicondutor eficiente tanto para uso de radiação ultravioleta como de luz solar, futuramente é o mais fundamental deles. Isto porque, a energia da radiação luminosa de excitação do semicondutor deve ser capaz de gerar cargas elétricas de superfície e mantê-las separadas o tempo suficiente para serem transferidas continuamente para o meio reacional enquanto o material for irradiado, dando origem aos radicais oxidantes hidroxila e superóxido (LAGALY, 2001; AMETA et al.; 2013).

Estes radicais formados são em última instância, as espécies responsáveis

por oxidar as moléculas orgânicas até completa mineralização, gerando dióxido de carbônico dissolvido na água e sais minerais, o que confere potabilidade e leveza ao paladar. A vantagem da fotocatalise heterogênea frente a outros processos de oxidação avançados é a não necessidade de uso de reagentes de rotina. Este processo também é considerado um processo limpo e sustentável, pois quando a radiação ultravioleta é cessada, os radicais oxidantes se aniquilam em milissegundos, de modo que o tratamento não gera qualquer resíduo (CHEN et al., 2010; WEN et al., 2015).

A energia luminosa e a intensidade da radiação são fatores que afetam a eficiência da fotocatalise, pois a energia luminosa deve ser superior à energia de bandgap do semicondutor, para que haja excitação eletrônica e formação de grande quantidade de cargas superficiais. Entretanto, a energia de bandgap e a taxa de recombinação dos pares elétrons buraco é função de outras características do semicondutor, como quantidade de defeitos estruturais e tamanho de partícula (YANG et al., 2010; MARCONE et al., 2012).

O dióxido de titânio TiO_2 reúne as melhores características, com uma energia de bandgap correspondente a luz ultravioleta UV-A, podendo ser excitado com luz negra comum. Quando excitado, o semicondutor gera pares de elétron-buraco, que migram para a superfície das partículas e podem ser transferidas para o meio reacional. Além disso, o dióxido de titânio é atóxico, transparente e bem resistente à lixiviação em ampla faixa de pH, o que faz com que este material seja adequado para obtenção de recobrimento ópticos em uma serie de materiais cerâmicos e até metálicos (ZULKIFLEE et al., 2017).

A cerâmica TiO_2 possui duas fases cristalinas em condições ordinárias de temperatura e pressão, denominadas anatase e rutilo. Enquanto a fase anatase é predominante em baixas temperaturas, desde que sintetizada em presença de água, a fase rutilo predomina em temperaturas acima de $600^\circ C$, formada por uma transição irreversível de fases envolvendo quebra e reconstrução das ligações químicas. Mesmo com menor energia de bandgap (3,0 eV) do que a anatase (3,2 eV), e baixa concentração de defeitos, a superfície da fase rutilo não é favorável para fotocatalise e deve ser evitada (BRAUN et al., 1992; ORENDORZ et al., 2007; DAMBOURNET et al., 2010).

As características da fase anatase também são função do método de síntese, por isso, os métodos químicos são promissores para a obtenção de um semicondutor de dióxido de titânio com boa eficiência fotocatalítica. O Método Sol-Gel é um dos mais promissores, pois permite a obtenção da fase anatase já no xerogel e pouca matéria orgânica, o que facilita a cristalização por calcinação acima de $250^\circ C$, apesar de grande quantidade de defeitos estruturais remanescentes (WANG et al., 2016; DHANYA & APARNA, 2016).

Outra maneira de buscar melhorar o material é o uso de alguns modificadores de metais de transição, buscando aumentar a quantidade de radiação absorvida

pelo semicondutor irradiado com luz ultravioleta ou deslocar a energia de bandgap intrínseca do dióxido de titânio para a região do visível e torná-lo aplicável em luz solar. Mas, muitos dos modificadores também acabam por inserir defeitos estruturais ou gerar fases secundárias inativas, como os cátions de níquel, crômio, cobalto, bismuto, nióbio, vanádio, entre outros (VARGAS et al., 2009; REDDY et al., 2011; HANAOR et al, 2012; LIN & LIN, 2012; AVANSI et al, 2014; LIN & SHIH, 2016; DUTA, 2016 CARLI et al., 2016).

Tanto a dopagem em si, com este tipo de cátion heterovalente ao estado de oxidação do cátion de titânio (IV) do dióxido de titânio, quanto as fases secundárias possivelmente geradas, acabam por aumentar a taxa de recombinação do par elétron-buraco no material, tornando o fotocatalisador muito pouco eficiente (ZALESKA, 2008).

Assim, modificadores homovalentes, como zircônio (IV) e silício (IV), não alteram a energia de bandgap do dióxido de titânio e se inseridos isoladamente acabam por afetar as características de superfície das partículas. Como o zircônio tetravalente é maior (72 pm) do que o titânio tetravalente (61 pm), ambos hexacoordenados, a cela unitária tende a se expandir até a formação de fases secundárias (SHANNON, 1976).

Por outro lado, o cátion tetravalente de silício é bem menor (40 pm), também hexacoordenado, o que promove a relaxação da cela unitária e eleva a borda de absorção luminosa para comprimentos de onda próximos da luz UV-B, reduzindo o aproveitamento fotônico da luz UV-A. Além disso, a superfície de óxido de silício possui menor acidez, dificultando a adsorção das espécies oxidáveis do meio reacional. Estes aspectos fazem da anatase a fase mais eficiente para fotocatalise, mas um tratamento térmico deve ser feito para eliminar os defeitos estruturais (NEPPOLIAN et al., 2007; LOPES et al., 2014).

Este tratamento térmico de cristalização da fase anatase leva inexoravelmente a transição para fase rutilo em temperaturas muito próximas a 600 °C, onde o processo de eliminação de defeitos é acentuado, o que cria um problema a ser resolvido. Recentemente, os dopantes tetravalentes de zircônio e silício foram usados na forma conjugada, com um total de 6 mol% para estabilizar a fase anatase em altas temperaturas, sem ocorrência de qualquer traço de fase rutilo (CRUZ et al., 2017).

O fundamento desta abordagem é impedir o ganho de simetria do sistema tetragonal (Figura 1) e dificultar a transição de fase por substituições alternadas de átomos grandes de zircônio (IV) e pequenos de silício (IV) (CAVALHEIRO et al., 2017).

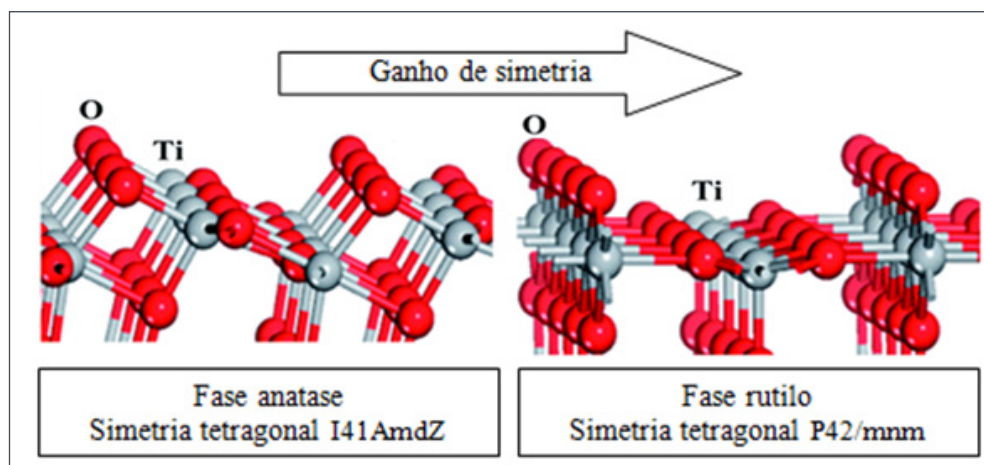


Figura 1: Rearranjo estrutural do dióxido de titânio na transição irreversível anatase-rutilo.

O mesmo conceito de par de dopantes pode ser usado para fazer modificações com cátions heterovalentes, os quais inserem invariavelmente defeitos estruturais se adicionados isoladamente. Cátions grandes e heterovalentes como o bismuto (III) e vanádio (V) formam fases não estequiométricas (JCPDS, 2002), quando o dióxido de titânio de fase anatase é cristalizado por tratamento térmico.

Mesmo com o uso destes dopantes na forma de par de dopantes, com média de estado de oxidação homovalente ao titânio, se considerado o ordenamento de longo alcance, em altas temperaturas, fases secundárias são formadas em paralelo a transição de fase para rutilo. Este evento, no entanto, pode ser evitado usando uma matriz de dióxido de titânio estabilizada, como inferido por Cavalheiro e colaboradores (2017).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os materiais investigados neste trabalho foram sintetizados através do método Sol-Gel, utilizando alcóxidos de titânio, zircônio e silício complexados com ácido acético glacial na razão de 1 para 4 e diluídos em etanol absoluto. Para inserção dos dopantes heterovalentes, foram utilizados o subnitrato de bismuto e o metavanadato de amônio preparados em soluções aquosas acidificadas com ácido nítrico.

Para efetiva comparação com as amostras dopadas com bismuto e vanádio, a solução aquosa acidificada também foi inserida no sistema contendo somente a matriz pura e estabilizada com 10 mol% de zircônio e silício. E a presença de água em pH de 2,5 que promove a hidrólise controlada dos precursores alcóxidos complexados e dá origem a um gel homogêneo depois de 24 horas de repouso, o qual é seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

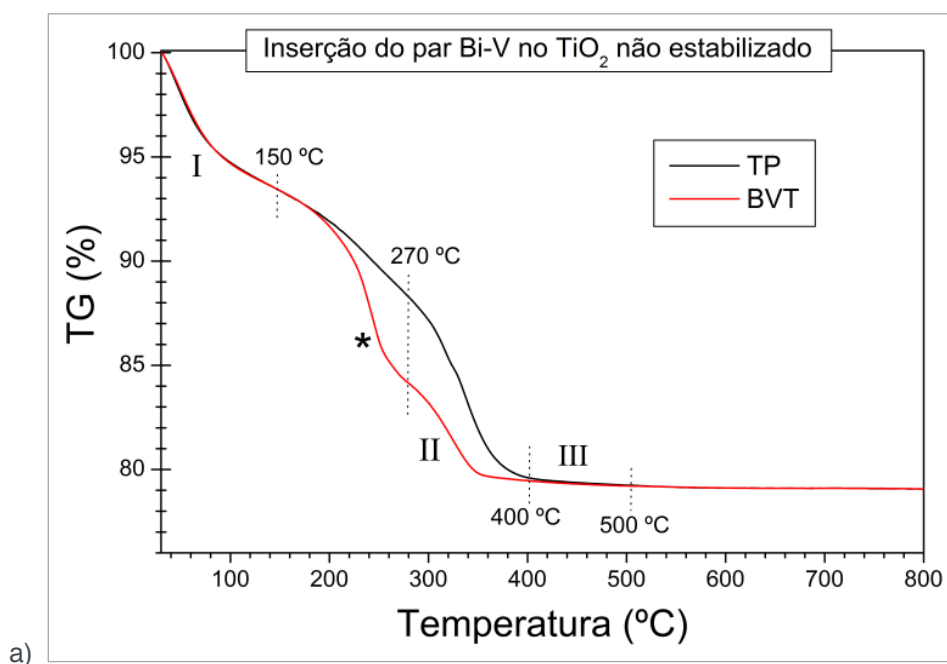
Foram obtidos quatro diferentes sistemas composicionais: dióxido de titânio não estabilizado e não dopado (TP), dióxido de titânio não estabilizado e dopado com 2 mol% de Bi-V (BVT), dióxido de titânio estabilizado com 10 mol% de Zr-Si e não

dopado (ZST) e dióxido de titânio estabilizado com 10 mol% de Zr-Si e dopado com 2 %mol de Bi-V (BVZST). Cada um dos xerogéis foi triturado em almofariz de porcelana e levado a etapa de calcinação nas temperaturas de 500 a 800 °C durante 2 horas em forno com ar estático.

As amostras foram caracterizadas por análise térmica em fluxo de ar sintético utilizando equipamentos da TA Instruments (modelos TGA Q50 e DSC-Q20) com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um equipamento da Siemens, modelo D5005, operando com radiação K-alfa de Cu e varredura teta/2-teta de 20 a 80 °(2θ) em um goniômetro vertical. Os padrões de difração obtidos foram analisados por comparação com o banco de dados de difração JCPDS (2003).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são observados os resultados de Análise Térmica para os xerogéis de dióxido de titânio não estabilizado obtidas após secagem a 100 por 24 horas e triturados em almofariz de porcelana. Os resultados estão agrupados pelas curvas TG (1.a) e DTG/DSC (1.b) para demonstrar os efeitos do processo de dopagem do par Bi-V na decomposição do xerogel e formação de fases, que ocorrem através de quatro eventos principais.



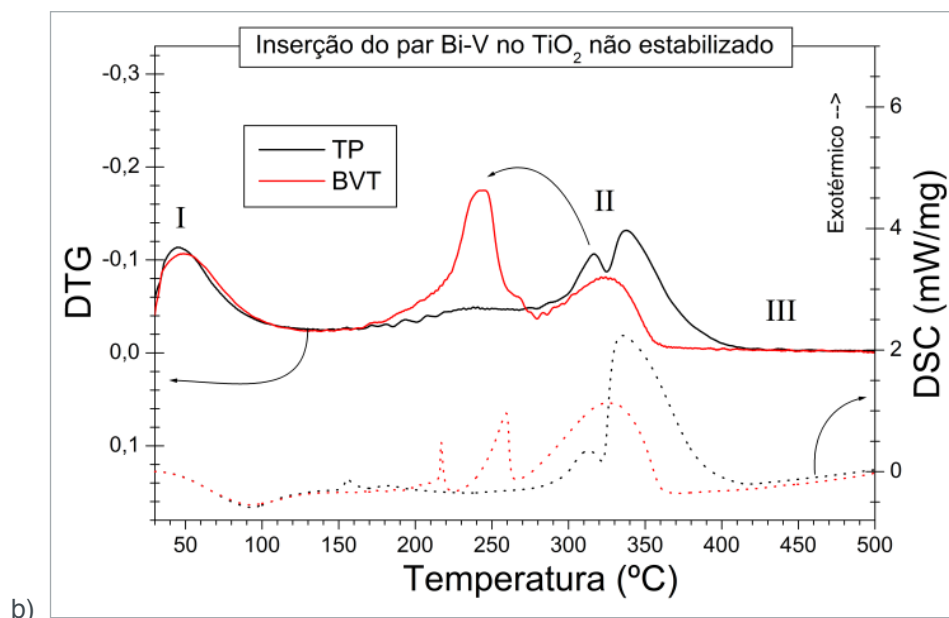


Figura 1. Análise térmica dos xerogéis de dióxido de titânio não estabilizado (TP) e o efeito da inserção de 2 %mol do par de dopantes Bi-V (BVT): a) TG e b) DTG/DSC.

Nas curvas TG (1.a) é possível observar que os sucessivos eventos térmicos ocorrem de modo consecutivo, revelando que a rede de ligações de hidróxidos metálicos originada no gel precursor dá um caráter energético difuso a cada etapa de decomposição.

Até 150 °C são eliminados de modo similar nas duas amostras os compostos voláteis remanescentes nos xerogéis triturados (evento I) e este evento possui caráter endotérmico (1.b), com um pico alargado endotérmico em torno de 100 °C.

A segunda perda de massa (evento II), associada à desidroxilação dos oxihidróxidos metálicos, ocorre em dois estágios para o dióxido de titânio não modificado, os quais são bem evidenciados nas curvas DTG/DSC com dois picos DTG em 320 °C (associado ao espaço interpartículas) e em 350 °C (associado o interior das partículas).

Na amostra BVT há um evento exotérmico adicional em 220 °C (*), associado à decomposição do nitrato de amônio proveniente dos precursores metálicos (LIDE, 2007). Esta decomposição quebra as partículas e antecipam os dois estágios de desidroxilação para 260 e 330 °C. O último evento é cinético (III) e ocorre acima de 500 °C com pouca perda de massa e baixo envolvimento energético, associado à eliminação de impurezas intersticiais.

Os padrões de difração das amostras calcinadas de 500 a 800 °C são mostradas na Figura 2. É possível observar que a fase anatase se cristaliza na amostra TP entre 500 para 600 °C já acompanhada do início da transição para a fase rutilo, a qual predomina a 700 °C (2.a). A 800 °C, o material apresenta fase única rutilo e grande contração volumétrica, como observado pela imagem destas amostras inseridas nesta Figura.

Quando o material é dopado com o par Bi-V a 2 mol% (2.b), a fase anatase pode

ser cristalizada até 600 °C sem ocorrência de fases secundárias. A transição de fases se inicia em 700 °C e a fase rutilo passa a coexistir com as fases anatase e bisvanita (BiVO_4).

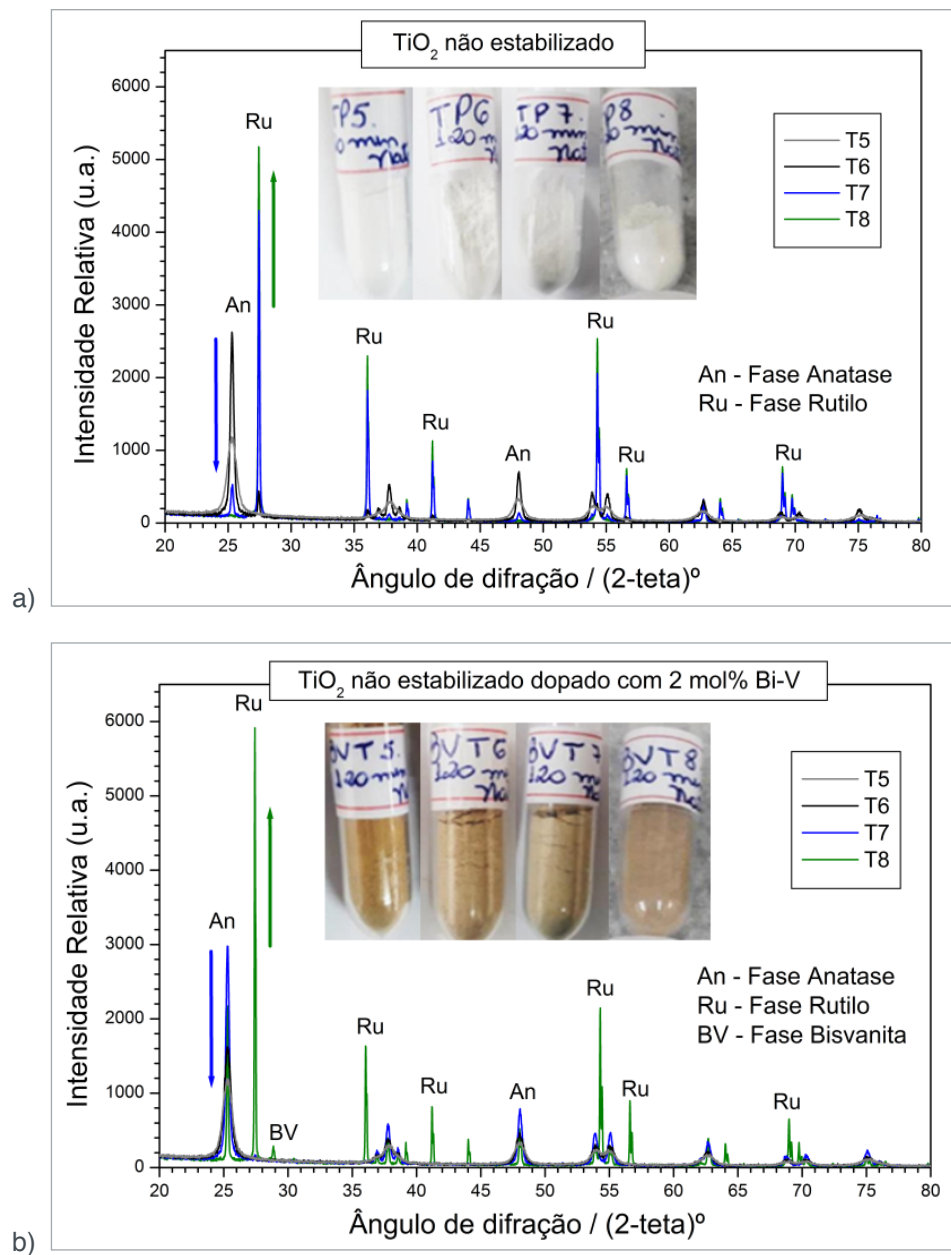


Figura 2. Padrões DRX das amostras calcinadas de dióxido de titânio não estabilizado.

Os resultados de Análise Térmica para os xerogéis de dióxido de titânio estabilizado com 10 %mol de Zr-Si obtidas nas mesmas condições anteriores são apresentados na Figura 3. Nas curvas TG (3.a) é possível observar que a eliminação dos compostos voláteis se estendem até 220 °C, mas na amostra BVZST também ocorre a decomposição do nitrato de amônio, o que antecipa os estágios de desidroxilação (3.b), mas não altera o último evento (III), associado a eliminação de defeitos estruturais da fase anatase.

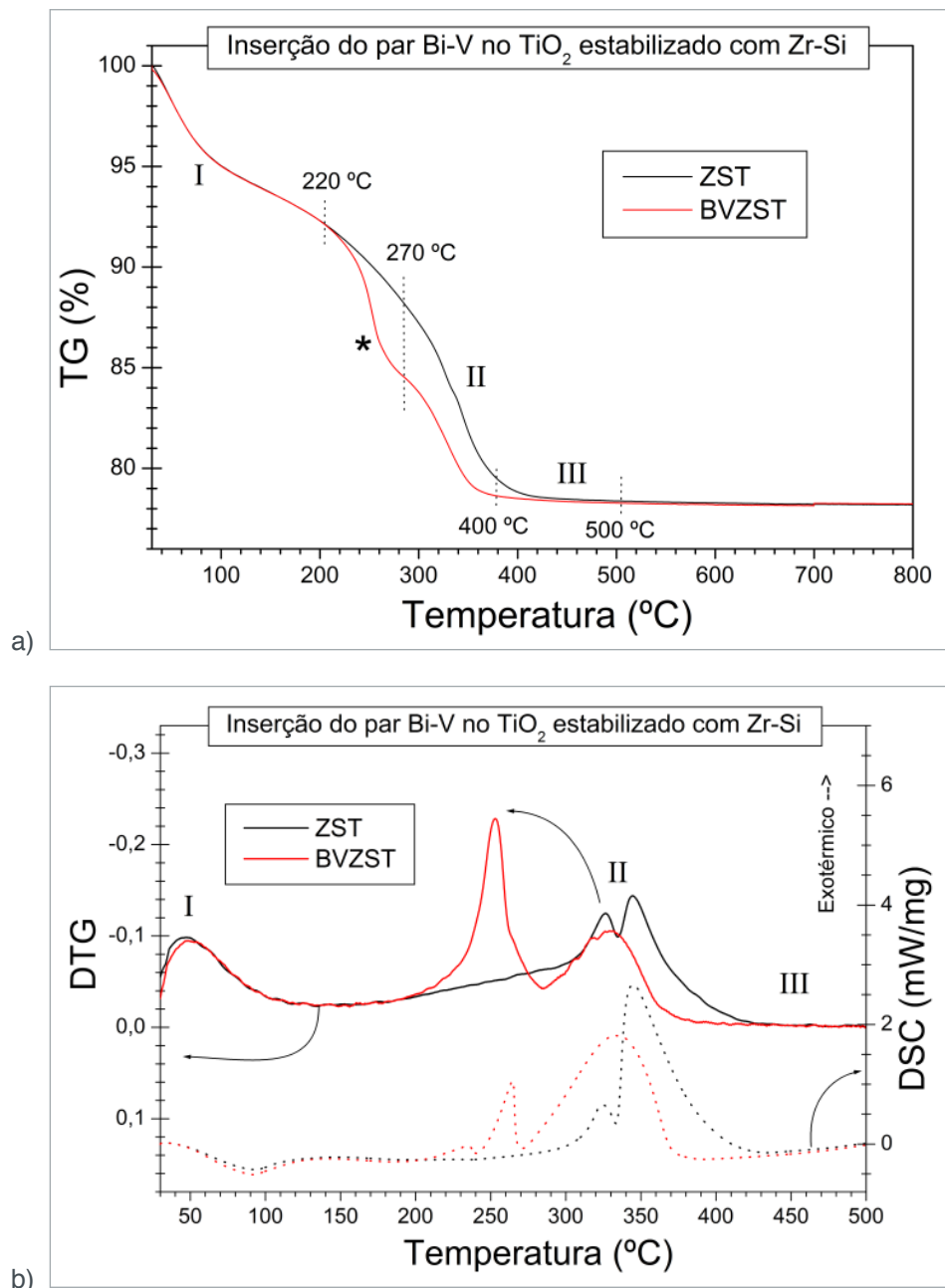


Figura 3. Análise térmica dos xerogéis de dióxido de titânio estabilizado com 10 %mol do par Zr-Si (ZST) e o efeito de 2 %mol do par de dopantes Bi-V (BVZST): a) TG e b) DTG/DSC.

Com base nos padrões DRX das amostras estabilizadas com 10 mol% de Zr-Si calcinadas nas mesmas condições anteriores (Figura 4), é possível observar que a fase anatase sofre contínua cristalização até 800 °C sem o aparecimento de qualquer fase secundária relacionada aos estabilizadores de fase zircônio ou silício (4.a), ou aos dopantes bismuto ou vanádio na (4.b). A cristalinidade da fase anatase estabilizada é baixo e coerente com a proposta de impedir o ganho de simetria pela inserção do par Zr-Si.

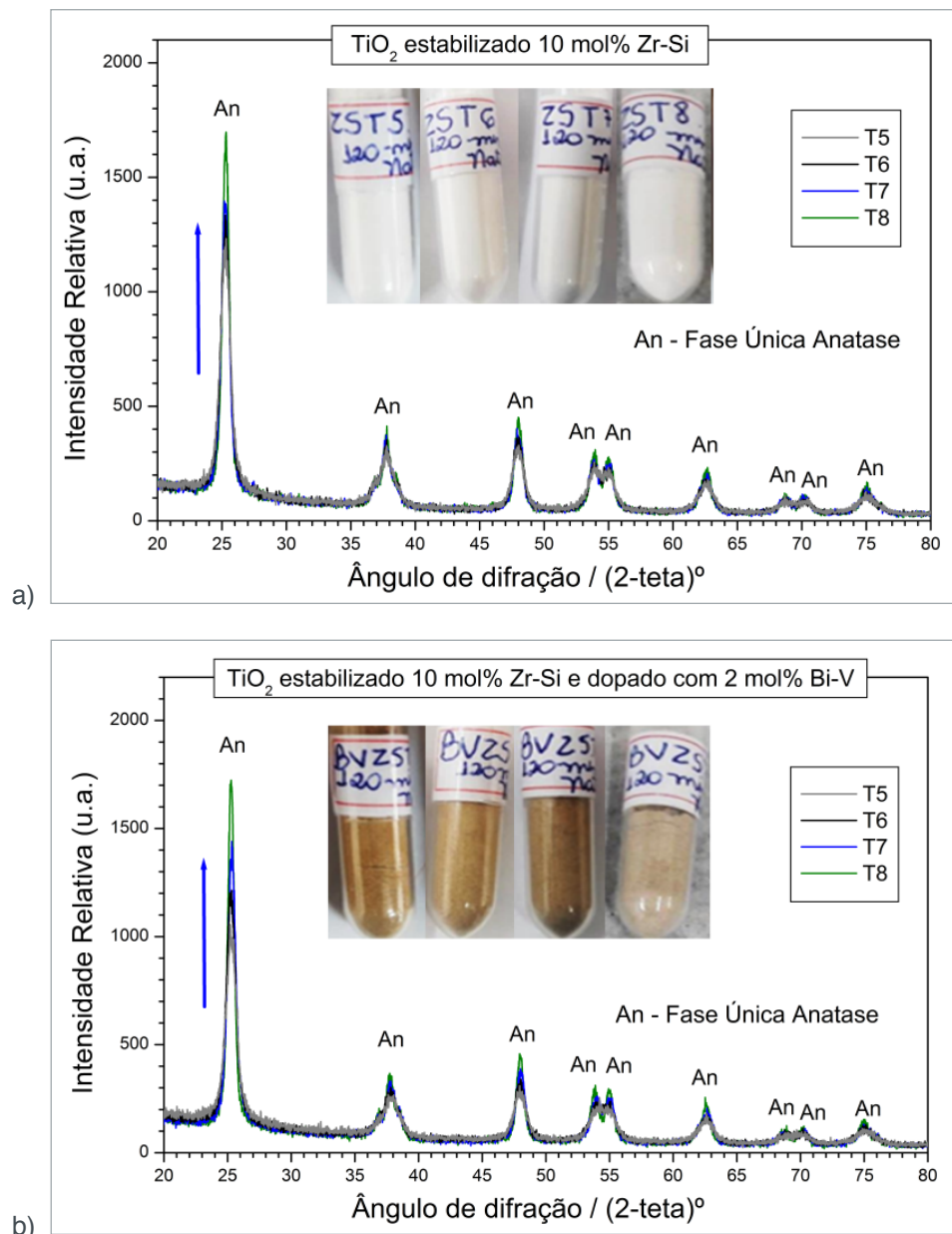


Figura 4. Padrões DRX das amostras calcinadas de dióxido de titânio estabilizado com Zr-Si.

4 | CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DESTA MÉTODO DE SÍNTESE

Os resultados de análise térmica mostraram que o processo de dopagem com cátions heterovalentes ao titânio (IV) leva a diferenças substanciais nos eventos térmicos associados à cristalização da fase anatase. Por difratometria de raios-X foi possível demonstrar que a eliminação de defeitos estruturais associada a cristalização da fase anatase não é possível na matriz não estabilizada. O ganho de simetria típico da transição de fases anatase-rutilo pode ser evitado estabilizando a matriz com 10 %mol de Zr-Si, suportando outras modificações e se mantendo estabilizada até 800 °C.

5 | SUPORTE FINANCEIRO E AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa concedidas.

REFERÊNCIAS

- AMETA, R.; BENJAMIN, S.; AMETA, A.; AMETA, S. C. Photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. **Materials Science Forum**. v. 734, p. 247-272, 2013
- AVANSI, W.; ARENAL, R.; MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **Crystal Engineering Communications**. v. 16, p. 5021-5027, 2014.
- BARISON, M. R. Água subterrâneas. **Ciências Ambientais para Engenharia**. p. 123-155, 2015.
- BRAUN, J. H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R. E. TiO₂ pigment technology: a review, **Progress in Organic Coating**. v. 20, p. 105-138, 1992.
- CARLI, E.F.; SANTOS, M.; CRUZ, N.A.; MANFROI, D.C.; STROPA, J.M.; OLIVEIRA, L.C.S.; ZAGHETE, M.A.; CAVALHEIRO, A.A. Effect of iron and vanadium on the phase transition of titanium dioxide obtained by polymeric precursor method. **Material Science Forum**. v. 881, p. 18-23, 2016.
- CAVALHEIRO, A. A.; OLIVEIRA, L. C. S.; SANTOS, S. A. L. Structural aspects of anatase to rutile phase transition in titanium dioxide powders elucidated by the Rietveld method, **Titanium Dioxide In Tech Book**, in Dr. Magdalena Janus (Ed.), n. 3, p. 63-81, 2017.
- CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**. p. 6503-6570, 2010.
- CRUZ, N. A.; CAVALHEIRO, A. A.; STROPA, J. M.; FAVARIN, L. R. V.; MACHULEK, A.; OLIVEIRA, L. C. S.; AMORES, R. A. C.; ZAGHETE, M. A. The use of Rietveld Method as a powerful tool for elucidating the anatase-to-rutile phase transition in titanium dioxide. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology**. v. 3, n. 9 p. 42-48, 2017.
- DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**. v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2010.
- DHANYA, A.; APARNA K. Synthesis and evaluation of TiO₂/CHITOSAN based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of Azo and Anthraquinone dye under UV light irradiation. **Procedia Technology**. v. 24, p. 611-618, 2016.
- DUTA, M. Nb-doped TiO₂ sol-gel films for CO sensing applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 42, p. 397-404. 2016.
- HANAOR, D. A. H.; ASSADI, M. H. N.; LI, S.; YU, A.; SORRELL C. C. Ab initio study of phase stability in doped TiO₂. **Computational Mechanics**. v. 50, n. 2, p. 185-194, 2012.
- JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**. International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, Powder Diffraction File, 2003.
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**. p. 205-209, 2001.

LIDE, D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th Edition, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

LIN, H.Y.; SHIH, C.Y. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**. v. 411, p. 128-137, 2016.

LIN, W.-C.; LIN, Y.-J. Effect of vanadium(IV)-doping on the visible light-induced catalytic activity of titanium dioxide catalysts for methylene blue degradation. **Environment Engineering Science**. v. 29, n. 6, p. 447-452, 2012.

LOPES, S. A.; CRUZ, N. A.; MANFROI, D. C.; DIAS, R. G.; SILVA, M. S.; ZAGHETE, M. A.; DOS ANJOS, A.; CAVALHEIRO, A. A.; OLIVEIRA, L. C. S. Effect of the Iron doping on the thermal decomposition of the polymeric precursor for the titanium dioxide powder synthesis. **Materials Science Forum**. v. 798, n. 799, p. 211-216, 2014.

MARCONE, G. P. S.; OLIVEIRA, A. C.; ALMEIDA, G.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ecotoxicity of TiO₂ to daphnia similis under irradiation. **Journal of Hazardous Materials**. p. 436-442, 2012.

NEPPOLIAN, B., WANG, Q., YAMASHITA, H., CHOI, H. Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, p. 264-271, 2007.

ORENDORZ, A., BRODYANSKI, A., LÖSCH, J., BAI, L. H., CHEN, Z. H., LE, Y. K., ZIEGLER, C., GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analysed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**. n. 601, p. 4390-4394, 2007.

REDDY, P. A. K.; SRINIVAS, B.; KALA, P.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M. Preparation and characterization of Bi-doped TiO₂ and its solar photocatalytic activity for the degradation of isoproturon herbicide. **Materials Research Bulletin**, V. 46, n. 11, p. 1766-1771, 2011.

SHANNON R. D.; Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**. A32, p. 751-767, 1976.

VARGAS, S.; ARROYO. R.; HARO, E.; RODRIGUEZ, R. Effect of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the Sol-gel method. **Journal of Materials Research**. v. 14, n. 10, p. 3932-3937, 1999.

WANG, C. LI.; WANG W. S.; CHU H. L.; LIN H. J.; KO H. H.; WANG M. CHIN. Kinetics of anatase transition to rutile TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. **Ceramics International**. v. 42, 13136, 2016.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Journal of Catalysis**. v. 36, n. 12, p. 2049-2070, 2015.

YANG, H.; AN. T.; LI. G.; SONG. W.; COOPER, W. J.; LUO, H.; GUO, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of β-blockers. **Journal of Hazardous Materials**. p. 200-207, 2010

ZALESKA, A. Doped-TiO₂: a review. **Recent Patents on Engineering**. v. 2, n. 3, p. 157-164, 2008.

ZULKIFLEE, N. S.; HUSSIN, R.; YAHYA, H. Structural and Optical Characterization of TiO₂/ZnO thin films prepared by sol-gel method. **Materials Science Forum**. v. 888, n. 290, 2017.

MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER E FIBRA DE CAPIM CAPETA: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Douglas Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)

Belém – Pará

Igor dos Santos Gomes

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)

Belém – Pará

Edil Silva de Vilhena

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)

Belém – Pará

Edielson Silva de Vilhena

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)

Belém – Pará

Rodrigo da Silva Magalhães Dias

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)

Belém – Pará

Maurício Maia Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODENA)

Belém – Pará

Roberto Tetsuo Fujiyama

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODENA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) e Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM)

Belém – Pará

RESUMO: O presente trabalho apresenta um estudo relacionado com material compósito reforçado com fibra de capim capeta, na qual é uma fibra natural. Realizou-se ensaio de tração nos compósitos reforçados com a referida fibra para diferentes comprimentos, sendo eles de 5, 10 e 15 mm, adicionados de modo descontínuo, seguindo a norma ASTM D 638M. Além de realizar um compósito unidirecional alinhado com a mesma fibra seguindo a norma ASTM D3039, para comparar resultados. Sendo assim, foi possível notar o comportamento do compósito com a fibra variando-se o comprimento do reforço introduzido na matriz para o ensaio de tração. Todavia, sua resistência mecânica apresentou crescimento proporcional ao crescimento das fibras, sendo os valores encontrados para o compósito reforçado com fibras descontínuas foram de 11,33 MPa, 12,10 MPa e 14,95 MPa, respectivamente, em ordem crescente ao tamanho das fibras, enquanto que os resultados para os corpos de prova reforçados com fibras unidirecionalmente alinhadas foram de 18,84 MPa, verificando o acréscimo de tensão máxima conforme o tamanho das fibras. A partir dos resultados obtidos pós o ensaio de tração, observou-se que o compósito reforçado com fibra de capim capeta tem um comportamento inferior de resistência à tração ao de outras fibras estudadas anteriormente por outros autores.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos poliméricos; fibras vegetais; propriedades mecânicas.

COMPOSITE MATERIALS OF POLYESTER MATRIX AND FIEND GRASS FIBER: TENSILE STRENGTH

ABSTRACT: The present work presents a study related to composite material reinforced with fiend grass fiber, in which it is a natural fiber. A tensile test was performed on the reinforced composites with the said fiber for different lengths, being 5, 10 and 15 mm added discontinuously, following the standard ASTM D 638M. In addition to making a unidirectional composite aligned with the same fiber following the standard ASTM D3039, to compare results. Thus, it was possible to note the behavior of the composite with the fiber by varying the length of the reinforcement introduced in the matrix for the tensile test. However, its mechanical strength presented growth proportional to the growth of the fibers, and the values found for the composite reinforced with discontinuous fibers were 11,33 MPa, 12,10 MPa and 14,95 MPa, respectively, in order of increasing size of the fibers, while the results for the reinforced specimens reinforced with unidirectionally aligned fibers were of 18,84 MPa, verifying the increase of maximum tension according to the size of the fibers. From the results obtained after the tensile test, it was observed that the composite reinforced with fiend grass fiber has a lower tensile strength behavior than other fibers previously studied by other authors.

KEYWORDS: Polymer composites; natural fibers; material mechanical properties.

1 | INTRODUÇÃO

A engenharia, como qualquer outra ciência, busca inovação para soluções de problemas atuais ou futuros. Além de sempre estar à procura de novos materiais, novas aplicações e reutilizações, pode-se dizer então que nada se cria, tudo se transforma e assim segue o objetivo da ciência.

Muitos são os estudos desenvolvidos utilizando fibras naturais como reforço de materiais compósitos, verifica-se na atualidade a grande demanda por materiais compósitos de alto desempenho que possuam propriedades estruturais fortes, rígidas e com baixo peso, além de serem ecologicamente satisfatórias para o meio.

Para produção de novas tecnologias com mais competitividade no mercado, se faz necessário a substituição de materiais tradicionais por novos materiais que envolvam características específicas como o custo de aquisição, a durabilidade, sua renovabilidade e biodegradabilidade, além de fácil conformação e propriedades mecânicas mínimas na engenharia.

As fibras naturais são biodegradáveis com os processos biológicos, térmicos, químicos, renováveis e geram materiais recicláveis. A utilização de fibras vegetais reforçando compósitos não é recente, e segue uma tendência global associado a

aspectos ecológicos e econômicos. Há também um aspecto social, uma vez que esses materiais são oriundos de regiões economicamente desfavorecidas (SILVA, 2003).

Na literatura há diversos autores que fabricaram material compósito polimérico reforçado por fibras alinhadas e ensaiado em conformidade com a norma ASTM D3039 e um comparativo destes é mostrado na Tabela 1.

Reforço	Fração Mássica (%)	Tensão Máxima (MPa)	Autores
Fibra de Bananeira S. Tomé	18,40	228,6 ± 37,71	Carvalho, 2013
Fibra de Curauá	19,56	272,6 ± 51,24	Carvalho, 2013
Fios de Juta	25,48	74,9 ± 14,08	Carvalho, 2013
Fibra de Palha da Costa	43,53	36,81 ± 1,98	Santos, 2013
Fibra de Sisal	54,88	80,48 ± 10,29	Lima, 2013
Fibra de Bambu	51,37	124,16 ± 14,07	Pereira, 2013

Tabela 1: Comparativo dos resultados de materiais compósitos produzidos na literatura.

As fibras naturais podem ser oriundas de diversas plantas, a que será enfatizada neste trabalho, trata-se de uma planta daninha, considerada praga em regiões do Pará, sendo conhecida por capim capeta, cujo nome científico é *Sporobolus indicus*.

Assim, este trabalho busca unir a utilização de fibras aos compósitos desenvolvendo os compósitos de fibras vegetais, sendo a fibra utilizada, de capim capeta, na sua forma aleatória e como alinhado, com o escopo de descobrir uma finalidade viável para esta fibra.

2 | MATERIAIS

2.1 Matriz

Ao longo do desenvolvimento do trabalho utilizou-se a resina de poliéster tereftálica insaturada e pré-acelerada, fabricada pela Royal Polímeros sob a denominação comercial de *Denverpoly 754*.

O agente de cura utilizado foi o peróxido de MEK (Butanox M-50), na proporção de 0,33% (v/v). Com esta proporção, Rodrigues (2008), obteve boas propriedades mecânicas em compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais.

2.2 Fibra de capim capeta (*Sporobolus indicus*)

O gênero *Sporobolus* (*Poaceae Chloridoideae*) é constituído por aproximadamente 160 espécies de capins tropicais e subtropicais (QUATTROCCHI, 2006). No Brasil, esse gênero é representado por 28 espécies, dentre as quais se destaca *Sporobolus indicus*, espécie perene, integrada por duas variedades (*indicus* e *pyramidalis*), com distribuição em todo o território nacional (BOECHAT; LONGHI-WAGNER, 1995).

A *Sporobolus indicus* é considerada uma planta daninha de pastagens no Brasil e em outros países (LORENZI, 2000; QUATTROCCHI, 2006; KISSMANN, 1991), sendo uma planta indicadora de degradação de pastagens (DIAS-FILHO, 2011).

Em levantamento botânico de 1979, em pastos degradados, no nordeste (Paragominas) e sul (Santana do Araguaia) do estado do Pará, *Sporobolus indicus* não é listada como espécie frequente, embora presente em Santana do Araguaia (DANTAS; RODRIGUES, 1980). Da mesma forma, essa espécie não está incluída na relação, compilada em 1989, das plantas daninhas mais nocivas em pastagens plantadas da Amazônia (DIAS-FILHO, 1990).

As fibras deste trabalho foram obtidas a partir de retirada aleatória em uma área próxima ao laboratório de engenharia mecânica da UFPA, conforme Figura 1.



Figura 1: Fibra de capim capeta.

3 | MÉTODOS

3.1 Fabricação dos compósitos de fibras descontínuas

A fabricação dos corpos de prova iniciou com a seleção da fibra de capim capeta e a realização de cortes com medidas de 5, 10 e 15 mm; após isso, as amostras foram colocadas em estufa sob a temperatura média de 50 °C por cerca de 5 minutos, para a secagem do material, retirada da umidade para melhor aderência com a matriz. Em recipiente plástico, adicionou-se a resina de poliéster, logo após com o auxílio de um conta gota acrescentou-se o catalisador iniciando o primeiro processo de mistura durante 30 segundos. Após este tempo, misturou-se as fibras neste mesmo recipiente, dando continuidade ao processo de mistura por um período de 5 minutos.

A mistura a ser incorporada foi realizada da seguinte maneira: utilizou-se um recipiente plástico em que foi colocado sobre a balança digital de precisão, que foi utilizada para mensurar a resina, agente de cura e fibras individualmente. A mistura foi adicionada nos moldes de silicone, já que ele facilita o desmolde das peças não sendo necessária a utilização do desmoldante. Foi direcionada a um local onde ficou por cerca de 7 dias. Este período é necessário para que possa ocorrer o processo

de cura, que nada mais é do que a solidificação dos corpos de prova, o qual torna o material rígido, conforme Figura 2.

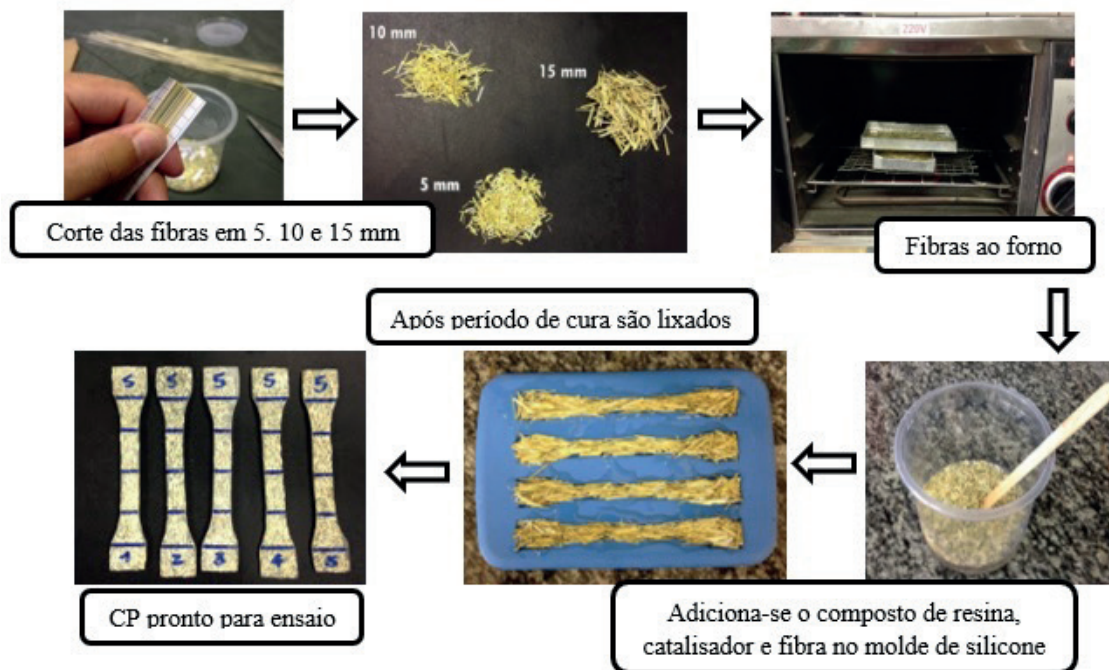


Figura 2: Fluxograma da fabricação de compósito reforçado com fibra de capim capeta.

Após a cura, os corpos de prova foram retirados dos moldes e direcionados à etapa de lixamento, por uma lixadeira elétrica, como mostra a Figura 3, para adquirirem dimensões e acabamentos pré-determinados.



Figura 3: Lixadeira Skill utilizada na etapa de lixamento do corpo de prova.

Passando por esses processos, os corpos de prova foram marcados seguindo a norma ASTM D 638M, cujos padrões dimensionais são de 150 mm de comprimento, 20 mm de largura e 3,2 mm de espessura.

Na Figura 4, tem-se os corpos de prova com reforços da fibra de capim capeta de 5, 10 e 15 mm devidamente marcados para realização do ensaio mecânico.

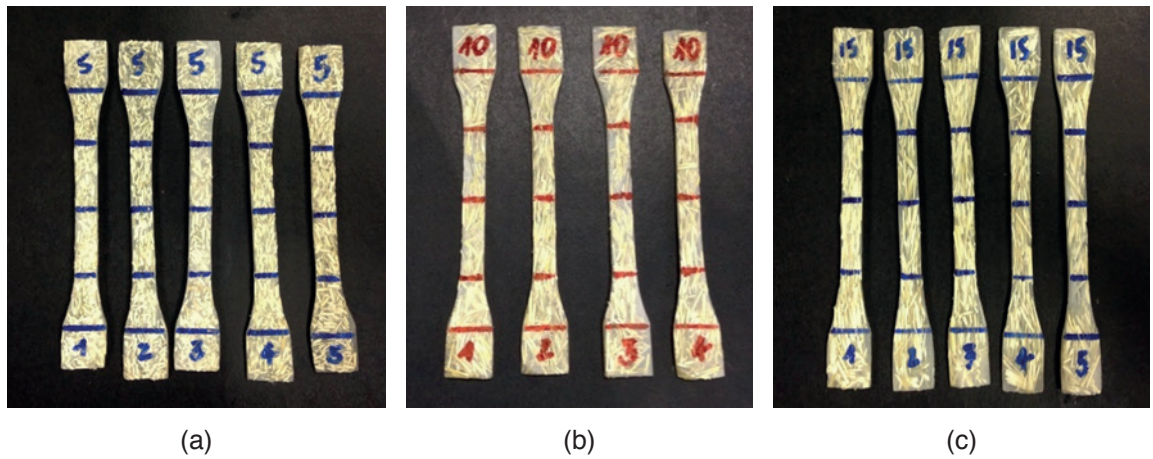


Figura 4: Corpos de prova reforçados por fibra de capim capeta de (a) 5, (b) 10 e (c) 15 mm.

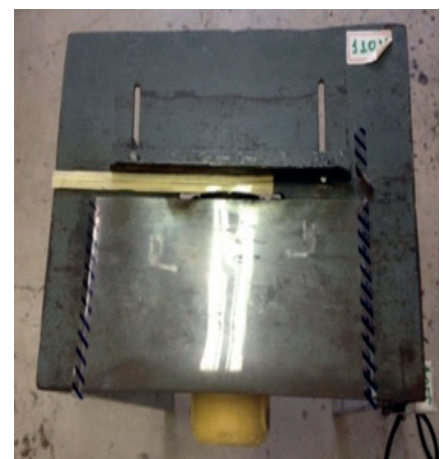
3.2 Fabricação de compósito unidirecional alinhado

Realizou-se processo manual (*Hand Lay-up*), que consistiu em laminação de uma camada de reforço colocado em molde aberto e impregnado com resina. O percentual de fibra/resina foi ajustado à capacidade de molhabilidade da fibra, para a confecção da peça o mais resistente e leve possível, como mostra a Figura 5(a). A cura se deu em temperatura ambiente durante 24 h e após 7 dias, o laminado passou pelo processo de corte.

Os corpos de prova foram cortados em uma máquina de corte de mármore e granito marca D'Walt, fixada na bancada através de parafusos. A bancada foi desenvolvida exclusivamente para o corte e possui um dispositivo de ajuste de tamanho, para possibilitar o corte do compósito com larguras diferentes, conforme Figura 5(b).



(a)



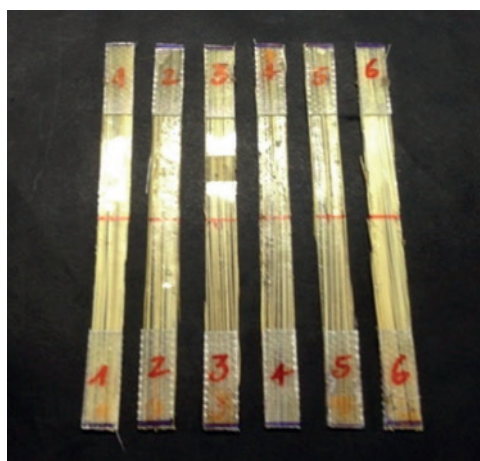
(b)

Figura 5: (a) Processo de fabricação de compósito unidirecional alinhado e (b) Máquina utilizada no corte.

Os corpos de prova foram cortados, conforme a norma ASTM D 3039, com as seguintes dimensões: 250 mm de comprimento por 15 mm de largura e espessura de 1 mm, área de útil de tração de 140 x 15 mm.

Para o ensaio de tração foram colocados tabs, obtidos a partir de laminados de vidro/epóxi, de modo a distribuir tensões por uma grande área e absorver energia quando fixados nos corpos de prova. A Figura 6(a) mostra os corpos de prova antes de levá-los ao ensaio de tração.

A máquina de ensaio utilizada foi AROTEC modelo WDW-100E com capacidade de 10 t, no campus IFPA Belém, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 2 mm/min e 5 mm/min, dentro da norma ASTM D3039 e ASTM D 638M, respectivamente. A Figura 6(b) mostra a máquina de ensaio de tração.



(a)



(b)

Figura 6: (a) Corpos de prova prontos para ensaio e (b) AROTEC modelo WDW-100E.

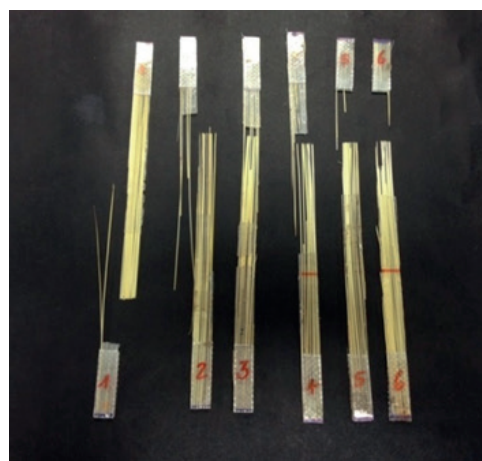
4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades Mecânicas

Os corpos de prova ensaiados são mostrados na Figura 7. Observa-se que a maioria quebrou no comprimento útil, com exceção de alguns que quebraram na garra.



(a)



(b)

Figura 7: Corpos de prova de (a) fibras descontínuas e (b) fibras alinhadas, submetidos ao ensaio de tração.

Por intermédio do ensaio de tração, obtiveram-se as propriedades mecânicas dos materiais compósitos, como força máxima, deslocamento, tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade, mostradas na Tabela 2.

Propriedades dos Compósitos	5 mm	10 mm	15 mm	Alinhado
Força Máxima (N)	340 ± 13	380 ± 69,41	480 ± 92,40	570 ± 96,60
Deslocamento (mm)	1,18 ± 0,11	0,90 ± 0,20	1,68 ± 0,69	1,39 ± 0,22
Tensão Máxima (MPa)	11,33 ± 0,41	12,10 ± 1,16	14,95 ± 3,20	18,84 ± 2,01
Deformação (mm/mm)	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0
Módulo de Elasticidade (GPa)	1,22 ± 0,32	0,93 ± 0,17	1,07 ± 0,22	1,24 ± 0,34
Fração Mássica do Reforço (%)	9,83	8,58	7,89	-

Tabela 2: Resultados dos ensaios de tração dos compósitos.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que o compósito alinhado possui a maior resistência à tração, 18,84 MPa. Nos compósitos de fibras descontínuas de 5, 10 e 15 mm a resistência cai para 11,33, 12,10 e 14,95 MPa, respectivamente. Na Figura 8, tem-se o gráfico comparativo para estes resultados.

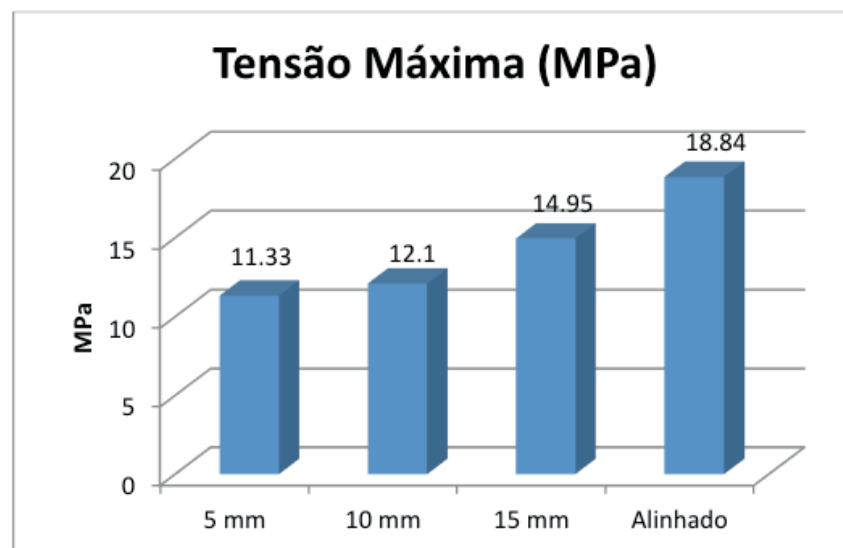


Figura 8: Gráfico comparativo entre tensão máxima e comprimento da fibra.

Segundo o gráfico mostrado na Figura 8, observa-se que a resistência à tração do compósito alinhado é superior em relação aos compósitos de fibras descontínuas, pois de acordo com a regra das misturas, o compósito com fibras contínuas e alinhadas na direção do carregamento, apresentará a maior resistência à tração. Além disso, Cavalcante (2009) mostrou que para fios longos e alinhados de juta, têm-se um maior contato entre a fibra e a matriz, fazendo com que os esforços de tração experimentados pelo compósito durante o ensaio, sejam mais facilmente transmitidos da matriz para a fibra, aumentando, assim, a resistência do material. Na Figura 9, tem-se as curvas características dos compósitos de fibras descontínuas de 5, 10 e 15 mm.

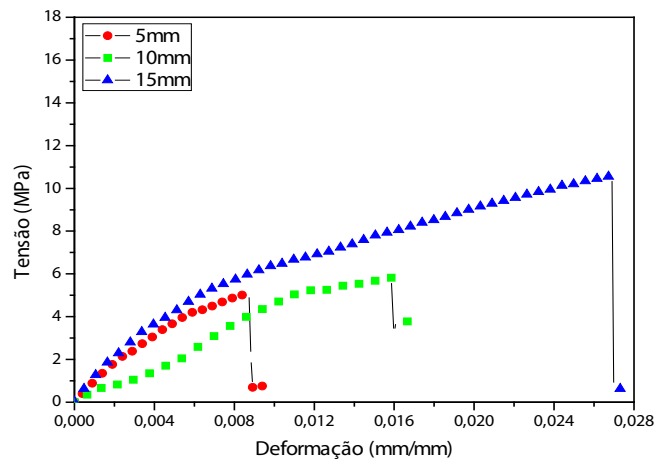


Figura 9: Curvas características da força versus deslocamento para os compósitos de fibras descontínuas de 5, 10 e 15 mm.

Os resultados podem evidenciar que, de acordo com RAZZERA (2006), as fibras de maior comprimento dispõem de uma maior área de contato com a superfície da matriz. E isso ocasiona uma melhor aderência na interface resina-reforço e que, portanto, promove uma melhor transferência de cargas da matriz para as fibras.

De acordo com HULL (1988), nos compósitos com as fibras menores, de 5 mm e 10 mm, há um número maior de fibras (descontinuidades) que podem atuar como concentradores de tensão diminuindo o desempenho do compósito e, que nesse caso, há indícios de que maiores concentrações de tensão na interface matriz reforço inferem negativamente nas propriedades mecânicas do compósito.

De acordo com os ensaios realizados, o compósito unidirecional alinhado apresentou a tensão média de 16,66 MPa quando ocorreu a ruptura, conforme mostra a Figura 10.

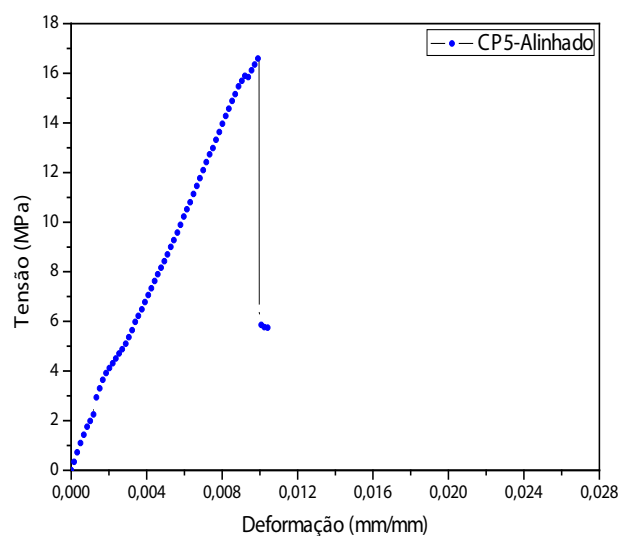


Figura 10: Curva característica da força versus deslocamento para o compósito unidirecional alinhado.

Analisando os resultados deste trabalho, pode-se fazer uma comparação dos resultados obtidos com os de outros trabalhos, teses e dissertações originadas de diversos autores que tiveram a mesma linha abordada nesse estudo.

Nota-se na Tabela 1 que a literatura possui autores, os quais obtiveram resultados, em comparação aos do presente trabalho, que são consideravelmente superiores, exceto ao do compósito polimérico reforçado pela fibra de palha da costa, cujo valor de resistência à tração foi 48,82% superior em comparação ao compósito polimérico unidirecional alinhado reforçado pela fibra de capim capeta. A falta de aderência entre a fibra de capim capeta e a matriz é o principal fator de redução na resistência à tração de compósitos com fibras contínuas e alinhadas.

Como se observa na Tabela 3 e como poderá ser visto nas Tabelas seguintes, 4 e 5, os compósitos fabricados com reforço da fibra de capim capeta apresentam menores valores de resistência à tração quando comparados a compósitos reforçados com outras fibras vegetais.

Reforço	Fração Mássica (%)	Resistência à Tração (MPa)	Autores
Fibra de Juta	11,75	23,66	Costa, 2014
Fibra de Malva	11,75	19,99	Costa, 2014
Fibra de Cipó Titica	6,73	19,99	Pereira, 2013
Fibra de Capim Dourado	10	13,61	Borges, 2015
Fibra de Capim Capeta	9,83	6,35	Esta Pesquisa

Tabela 3: Comparação entre compósitos poliméricos particulados de 5 mm.

Reforço	Fração Mássica (%)	Resistência à Tração (MPa)	Autores
Fibra de Juta	8,61	24,46	Costa, 2014
Fibra de Malva	8,61	20,34	Costa, 2014
Fibra de Cipó Titica	6,21	21,80	Pereira, 2013
Fibra de Capim Dourado	7,30	17,97	Borges, 2015
Fibra de Capim Capeta	8,58	6,42	Esta Pesquisa

Tabela 4: Comparação entre compósitos poliméricos particulados de 10 mm.

Reforço	Fração Mássica (%)	Resistência à Tração (MPa)	Autores
Fibra de Juta	5,94	18,31	Costa, 2014
Fibra de Malva	5,94	22,79	Costa, 2014
Fibra de Cipó Titica	4,73	25,95	Pereira, 2013
Fibra de Capim Dourado	5,53	20,66	Borges, 2015
Fibra de Capim Capeta	7,89	10,41	Esta Pesquisa

Tabela 5: Comparação entre compósitos poliméricos particulados de 15 mm.

De acordo com as informações da Tabela 3, 4 e 5 observa-se que os materiais

compósitos originados nesta pesquisa apresentaram propriedades mecânicas inferiores no que se refere ao limite de resistência à tração a outros compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais. É importante ressaltar que a diminuição do valor da resistência à tração dos compósitos pode ter ocorrido pela presença de defeitos na matriz e na própria fibra, visto que esta resistência na fibra é dependente da estrutura da fibra, pressão de aderência e derrapagem durante o teste de tensão e taxa de deformação.

5 | CONCLUSÃO

Ao analisar o desempenho mecânico em tração de material compósito de matriz poliéster reforçado com fibras de capim capeta (*Sporobolus indicus*) de 5, 10 e 15 mm observa-se que a resistência mecânica varia em função do comprimento das fibras no compósito. O comprimento de 15 mm alcançou resultados superiores de resistência à tração, carga e alongamento em relação às fibras de 5 e 10 mm. As fibras de 5 mm apresentaram os menores valores de resistência mecânica e os alinhados proporcionaram resultados superiores em relação ao material compósito de 5, 10 e 15 mm; quanto ao ensaio realizado com o corpo de prova alinhado notou-se que ele apresentou maior valor de tensão (MPa), porém o resultado não foi como o esperado.

Ao correlacionar o comprimento das fibras com as propriedades mecânicas do material produzido, constatou-se que quanto maior o comprimento das fibras, maior é a resistência à tração, isso se dá devido ao alinhamento do reforço dentro do molde, onde no comprimento de 5 mm muitas fibras se dispuseram transversalmente ao sentido de aplicação da carga no corpo de prova não cooperando para a resistência e provocando mecanismos de falha. No comprimento de 15 mm as fibras se distribuíram longitudinalmente no centro do corpo de prova coincidindo com o sentido de aplicação da carga e possibilitando uma maior resistência à tração.

Os materiais compósitos originados nesta pesquisa apresentaram propriedades mecânicas inferiores no que se refere ao limite de resistência à tração quando comparados a outros compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, observa-se então a possibilidade de realizar algum tratamento químico na fibra para ganho de resistência, visto que em sua estrutura vegetal há presença de lignina que como um óleo impede a perfeita aderência da matriz à fibra.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Pará Campus Belém e ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Pará.

REFERÊNCIAS

- ASTM-D3039-D3039M-08 2008 “**Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials**”, West Conshohocken, PA, 2008.
- ASTM D 638 - 1989, “**Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic (metric)**”, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, 1989.
- BOECHAT, S. de C.; LONGHI-WAGNER, H. M. **O Gênero Sporobolus (Poacea: Chloridoidea) no Brasil**. Acta Botanica Brasilica, v. 9, n. 1, p. 21-86, 1995.
- BORGES, A. R. P. **Caracterização de Materiais Compósitos de Matriz Poliéster com Reforço de Capim Dourado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2015.
- CARVALHO, M. J. C. **Caracterização de materiais compósitos de matriz poliéster reforçada por fibras vegetais contínuas e alinhada**. Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Dissertação de Mestrado. Belém, 2013.
- CAVALCANTE, J. M. de F.; CARVALHO, L. H. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas de compósitos pp/fios alinhados e contínuos de juta**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10^o., 2009. Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu: 2009. p. 1-10. v. 1.
- DANTAS, M.; RODRIGUES, I. A. **Plantas Invasoras de Pastagens Cultivadas na Amazônia**. Belém, PA: 1980. 23 p. (EMBRAPA-CPATU. Boletim de pesquisa, 1).
- DIAS-FILHO, M. B. **Plantas Invasoras em Pastagens Cultivadas da Amazônia: Estratégias de Manejo e Controle**. Belém, PA: EMBRAPA-CPATU, 1990. 103 p. (EMBRAPA-CPATU. Documentos, 52).
- DIAS-FILHO, M. B. **DEGRADAÇÃO DE PASTAGENS: PROCESSOS, CAUSAS E ESTRATÉGIAS DE RECUPERAÇÃO**. 4. ed. reimp. Belém, PA, 2011. 215 p.
- HULL, D. **An Introduction to Composite Material**. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- KISSMANN, K. G. **PLANTAS INFESTANTES E NOCIVAS**. São Paulo: BASF Brasileira, 1991. t. 1. 603 p.
- LIMA, F. V. M. **Poliéster reforçado por tecido de fibras de sisal e pelo híbrido de tecido de fibras de sisal e particulado de juta**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2013. 54f.
- LORENZI, H. **PLANTAS DANINHAS DO BRASIL: TERRESTRES, AQUÁTICAS, PARASITAS E TÓXICAS**. 3. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000.
- PEREIRA, V. M. **Material compósito de matriz poliéster reforçado por fibras alinhadas de bambu, fibras alinhadas de sisal e pelo híbrido de fibras alinhadas de bambu e sisal**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2013. 48f.
- QUATTROCCHI, U. **CRC World Dictionary of Grasses: Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms, and Etymology**. Boca Raton: CRC Press, 2006. 2383 p.
- RAZZERA, I.A.T. **Fibras Lignocelulósicas como Agente de Reforço de um Compósito de Matriz Fenólica e Lignofenólica**. 2006. 189f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Químicas). Instituto de

Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

RODRIGUES, J. S. **Comportamento Mecânico de Material Compósito de Matriz Poliéster Reforçado por Sistema Híbrido de Fibras Naturais e Resíduos da Indústria Madeireira**. Belém 2008, 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

SANTOS, R. M. C. **Materiais compósitos de matriz poliéster reforçados por tecido de palha da costa (*Raphia taedigera* Mart.) e pelo híbrido tecido de palha da costa e fibras curtas de sisal**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2013. 56f.

SILVA, R. V. **Compósito de Resina Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais**. 2003. 157 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO NO MONITORAMENTO DE REAÇÕES EM TEMPO-REAL

Cesar Augusto Tischer

Universidade estadual de Londrina - UEL,
Departamento de Bioquímica e Biotecnologia -
DBBTEC
Londrina – Paraná BR

Gina Alejandra Gil Giraldo

Universidade estadual de Londrina - UEL,
Departamento de Bioquímica e Biotecnologia -
DBBTEC
Londrina – Paraná BR

RESUMO: A Microbalança de Quartzo, ou (QCM) é provavelmente, a técnica mais utilizada na avaliação *in-situ* do processo de construção de filmes e agregação de compostos. Por meio desta técnica é possível relacionar a variação de frequência na oscilação no cristal de quartzo e a variação de massa na superfície do mesmo, permitindo acompanhar continuamente a quantidade de massa depositada sobre o cristal de quartzo em cada passo do processo, através da variação da frequência de vibração desse cristal ao longo da deposição de cada camada. O cristal de quartzo vibra com uma determinada frequência, em resposta à aplicação de um campo elétrico. Com a deposição de material na superfície do cristal, a sua frequência de vibração é alterada, podendo relacionar-se a variação da frequência de vibração do cristal com a massa de material depositado

através da equação de Sauerbrey. Processos biológicos fundamentados na interação entre moléculas podem ser medidos no momento em que ocorrem, como na formação de filmes orgânicos, monocamadas auto-organizadas, filmes protéicos e de polímeros condutores, são processos que ocorrem numa escala de tempo mensurável pela técnica da QCM. Neste capítulo serão revisados os conceitos teóricos básicos bem como as aplicações desta técnica no monitoramento da formação de filmes por agregação, quer seja por interação iônica, polar ou bipolo induzida, bem como exemplos de medidas por ligação covalente.

PALAVRAS-CHAVE: QCM, avaliação *in-situ*, filmes

ABSTRACT: Quartz Crystal Microbalance (QCM) is probably the most used technique in *in-situ* evaluation for the film-building process and compound aggregation. By this technique it is possible to relate the frequency variation in the oscillation on the quartz crystal and the mass variation in the surface of it, allowing to continuously monitor the amount of mass deposited on the quartz crystal in each step of the process, through the variation of the frequency of this crystal throughout the deposition of each layer. Quartz crystal vibrates with a certain frequency, in response to the application of an electric field. With the deposition of material on

the surface of the crystal, its frequency of vibration is altered, and may be related the vibration frequency variation of the crystal with the mass of material deposited through the Sauerbrey equation. Biological processes based on the interaction between molecules can be measured at the time they occur, such as in the formation of organic films, self-organized monolayers, protein films and conductive polymers, processes that occur on a time scale measurable by the QCM technique. In this chapter the basic theoretical concepts will be review as well the applications of this technique in the monitoring of the formation of films by aggregation, either by ionic interaction, polar or bipolar induced, as well as examples of measurements by covalent bond.

KEYWORDS: QCM, *in-situ* evaluation, films.

1 | INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispositivos piezoelétricos sensíveis à massa baseia-se no deslocamento da frequência de ressonância proporcional à massa depositada, técnica importante em estudos de interações de moléculas biológicas. A tecnologia de Microbalança de Cristais de Quartzo (QCM), permite a leitura ultra-sensível e em tempo real de eventos de ligação medindo mudanças de frequência ressonante, e tem sido amplamente utilizada para a medição de átomos e moléculas de baixo a médio peso molecular, cerca de poucos kilodaltons (MADABOOSI et al., 2017).

A interação com a amostra resulta em uma mudança na massa do cristal que afeta a frequência com que o cristal oscila. As oscilações induzidas são dependentes de vários fatores, tais como temperatura, viscosidade ou densidade do meio circundante. Esta coerência entre frequência de ressonância e mudanças de massa na superfície de um cristal piezoelétrico, causadas pela adsorção específica de moléculas alvo, constrói a base fundamental da metodologia da QCM (MECEA, 2006; ZAMPETTI et al., 2008; NEUMANN et al., 2018).

Além de sua sensibilidade sub-nanograma, uma vantagem possível dos sensores QCM em análise de líquidos, é que o mesmo dispositivo pode ser usado para obter simultaneamente mudanças de massa e sinais eletroquímicos (GARCIA-HERNANDEZ et al., 2015). A QCM é capaz de monitorar de forma não invasiva a interface entre o sensor e o meio circundante, detalhando a deposição de massa interfacial, evolução conformacional e viscoelasticidade.

Este método tem sido amplamente adotado para estudos de construção de filmes ultrafinos pela imersão alternada em soluções de polímeros interativos, interações eletrostáticas entre polímeros de carga oposta, interação de ligação de hidrogênio entre um doador de hidrogênio e um aceptor, interação de transferência de carga e interações mais fracas de van der Waals (OGAWA et al., 2008), estudos de deposição de nanopartículas, fusão de vesículas, ligação interfacial e adsorção, transição de fase e cinética de reação (MARX, 2003; HANNINEN; ORELMA; LAINE, 2015; SATAM et al., 2018).

Dentro deste contexto, a proposta deste capítulo é revisar os conceitos teóricos básicos da QCM bem como as aplicações desta técnica no monitoramento da formação de filmes por agregação.

2 | MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

A microbalança de cristal de quartzo (QCM) é uma ferramenta analítica baseada na medição de pequenas mudanças de massa na superfície do sensor, utilizado para medições de frequência ultraestáveis. O aumento de peso na superfície de ouro, associado com a reação de união, resulta em uma diminuição da frequência de oscilação. Os sensores QCM são ferramentas de monitoramento práticas e convenientes devido a sua especificidade, alta precisão, estabilidade e reprodutibilidade, fácil de usar e rápida, que se adaptou favoravelmente para a aplicação analítica devido a sua extrema sensibilidade ao nível de nanogramas (LIU et al., 2006; YANG; ZHANG, 2009; DILTEMIZ et al., 2017).

A QCM é uma técnica de sensoriamento baseada no fenômeno da piezoelectricidade que consiste na capacidade que têm alguns cristais em gerar um campo elétrico quando os mesmos sofrem algum estímulo, que podem ser mediante alteração nas condições elétricas do circuito, e também por alterações mecânicas do cristal. O material mais comumente utilizado e que possui essa propriedade piezoelétrica é o quartzo, uma forma cristalina específica do dióxido de silício (SiO_2), insolúvel em água e resistente a altas temperaturas. Estes cristais não possuem um centro de simetria em sua estrutura cristalina, aparecendo dipolos elétricos. Quando a compressão sobre um material dielétrico deforma o entrelaçamento cristalino, surge o efeito piezoelétrico, causando uma separação dos centros de gravidade de espécies opostamente carregadas, o que provoca um momento dipolar em cada molécula (DAMOS et al., 2004). A intensidade da carga elétrica gerada vai ser dependente da intensidade da força aplicada no material.

O efeito piezoelétrico em cristais de quartzo ou também conhecido como mecanismo de transdução de sinais foi descoberto em 1880 pelos irmãos Jacques e Pierre Curie, através de uma pressão mecânica feita sobre o quartzo gerando um potencial elétrico nas faces opostas, proporcional à força aplicada, surgindo o termo piezoelectricidade, derivado do grego (piezo) que significa pressão (CURIE; CURIE, 1889; FARIA, 2000). Na década de 1980, o QCM baseado em solução para detecção de massa, se desenvolveu como uma nova tecnologia de oscilador avançada para medir mudanças na frequência que poderiam estar relacionadas às mudanças na viscosidade e densidade em meios líquidos (KUROSAWA 1990). O desenvolvimento de sistemas QCM para uso em fluidos abriu um novo mundo de aplicações, incluindo eletroquímica e microreologia. O sucesso da técnica é devido à sua capacidade de medir sensivelmente as alterações de massa associadas a fenômenos interfaciais

líquido-sólido, bem como caracterizar o comportamento dissipativo ou viscoelástico da massa depositada na superfície do eletrodo de metal do cristal de quartzo (HUANG; LIN; WU, 2010).

A técnica do QCM possui um amplo intervalo de detecção. Na extremidade inferior, pode detectar a cobertura da superfície da massa em monocamada por pequenas moléculas ou filmes poliméricos. Na extremidade superior, é capaz de detectar massas muito maiores ligadas à superfície (arranjos complexos de biopolímeros) (MARX, 2003).

O equipamento consiste em um disco elaborado em cristal piezoelétrico de quartzo revestido nas faces superior e posterior por um depósito metálico, como apresentado na Figura 1. Acoplado a um circuito oscilador, o qual é responsável pela aplicação do campo elétrico no cristal, com o propósito de provocar uma oscilação. O contador de frequência está diretamente ligado ao circuito oscilador, que realiza o monitoramento das variações na frequência e a um computador para a obtenção dos dados (O'SULLIVAN; GILBAULT, 1999), como apresentado na Figura 2. Os movimentos vibracionais se dão pela aplicação do potencial elétrico promovendo uma onda acústica através do cristal.

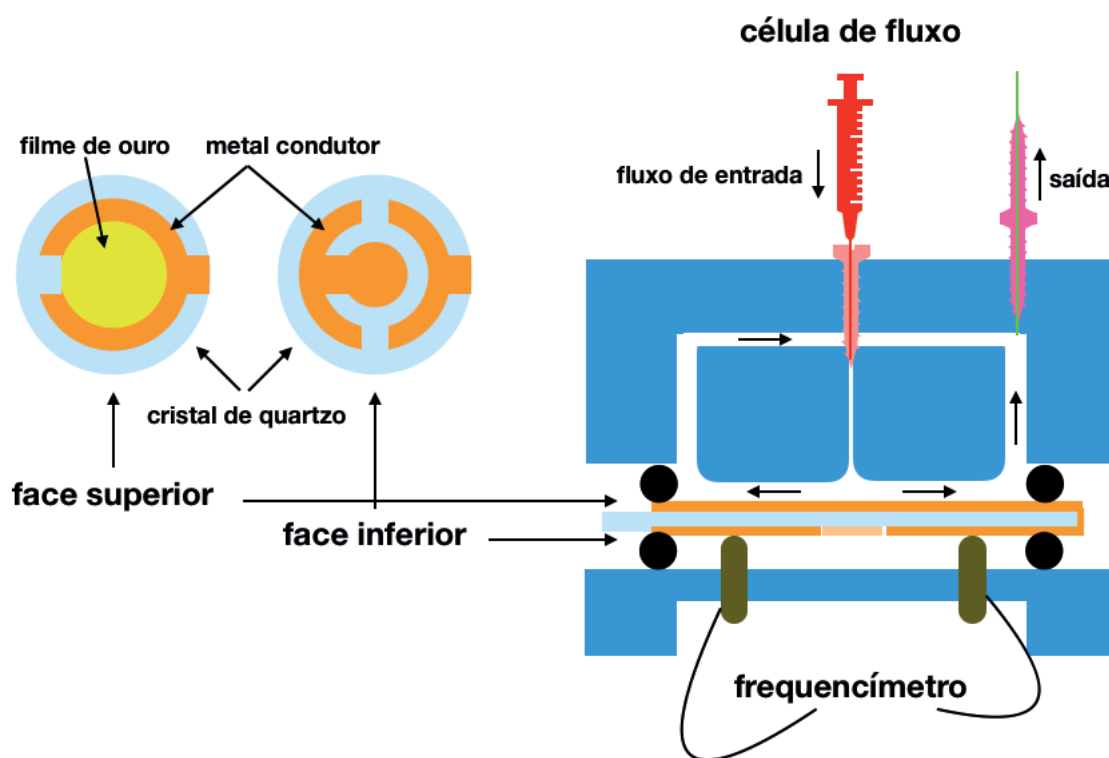


Figura 1 - Descrição do equipamento de QCM

Fonte: Desenho esquemático da vista superior e inferior de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados; e a direita o esquema ilustrativo de uma célula de fluxo para operação de cristais piezoelétricos em meios líquidos, incluindo o sistema oscilador e o frequencímetro

Quando o material a ser estudado é depositado sobre o disco ocorre uma diminuição no movimento de oscilação, o que resulta em uma redução da frequência (f), a traves deste monitoramento constante é possível identificar os fenômenos

interfaciais e superficiais, como apresentado na Figura 2. A frequência da oscilação mudará dependendo da quantidade de material depositado no cristal de quartzo (CASTNER; RATNER 2019) Portanto, que a adição de massa no cristal de quartzo corresponde a uma diminuição na frequência de oscilação, e a remoção, aumento na frequência, permitindo o análises dos dados em tempo real dos processos ocorridos.

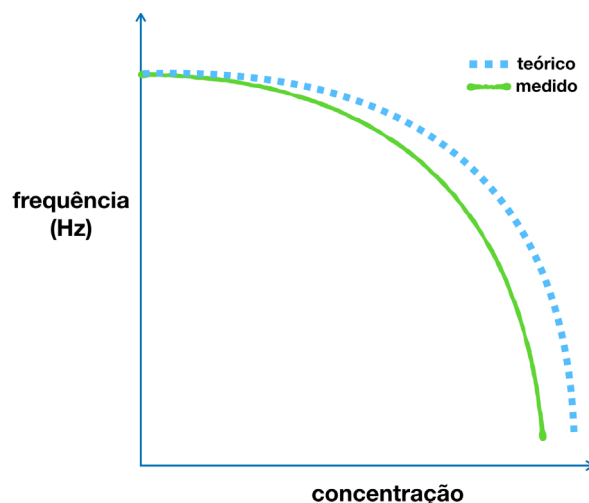


Figura 2 – Influência da concentração de matéria sobre o disco na frequência de vibração do cristal de quartzo.

Os cristais do sensor QCM podem ser revestidos com qualquer material contanto que possa ser depositado em uma camada suficientemente fina, uniforme e bem unida. Espessuras de camada normalmente variam de ângstrons a alguns micrômetros. Pela QCM pode ser possível monitorar a deposição em massa pelas ligações covalentes entre moléculas orgânicas, presentes em solução líquida, e a superfície do material depositado no disco de quartzo. Os grupos funcionais livres que permitem as ligações, correspondem as extremidades do material estudado, podendo ser grupamentos carboxila (-COOH), amina (-NH₂), hidroxila (-OH) ou uma mistura dos mesmos (EDVARDSSON et al., 2005; SANTOS, 2012).

Quando uma interação ocorre sobre a massa total da superfície do cristal sua frequência de oscilação diminui de maneira proporcional, podendo relacionar-se a variação da frequência de vibração do cristal com a massa de material depositado, através da equação de Sauerbrey (Equação 1) que foi desenvolvida para aplicação da microbalança na análise de filmes sólidos no vácuo. Sauerbrey, foi o primeiro a reconhecer a utilidade potencial da tecnologia da QCM e demonstrar a natureza extremamente sensível desse dispositivo piezelétrico em relação às mudanças de massa na superfície dos eletrodos. Os resultados de seu trabalho relacionam a mudança de massa por unidade de área na superfície do eletrodo da QCM com a mudança observada na frequência de oscilação do cristal (SAUERBREY, 1959).

$$\Delta f' = -\frac{f_0^2}{F_q P_q A_{el}} \Delta m$$

Equação 1

Na Equação 1, temos que Δf é a variação da frequência, f_0 é a frequência fundamental do cristal de quartzo, Δm é a variação da massa sobre o eletrodo, P_q é a densidade do cristal de quartzo, F_q é a constante de frequência ($F_q = f_0 d_q$, sendo que d_q é a espessura do cristal) e A_{el} é a área do eletrodo depositada sobre o cristal.

A equação de Sauerbrey se baseia em um fator de sensibilidade linear, que é uma propriedade fundamental do cristal da QCM. Assim, em teoria, o sensor de massa da QCM não requer calibração. No entanto, deve-se ter em mente que a equação de Sauerbrey só é estritamente aplicável a depósitos uniformes, rígidos e de película fina (BUTTRY 1991). Utilizando as variações de frequência é possível a construção de uma curva cinética e de saturação permitindo cálculos das constantes cinéticas e de afinidade da interação receptor-ligante (DAMOS et al., 2004; PESQUERO et al., 2010; PEDROSO et al., 2012; SANTOS, 2012).

Oyama e Ohsaka (1995) descrevem que a QCM torna-se uma técnica essencial para se estudar os processos que envolvem variações de carga e de massa, tais como:

- Formação de filmes poliméricos;
- Processos de dopagem e desdopagem de polímeros condutores;
- Estudo de rotas de síntese;
- Determinação do número de elétrons envolvidos em processos de eletropolimerização.

2.1 Vantagens de Utilizar Microbalança de Cristal de Quartzo

As principais vantagens da aplicação de QCM são sua capacidade de medir mudanças de massas muito pequenas e monitorar a deposição em massa em tempo real. Além disso, tais medidas podem ser realizadas usando moléculas sem qualquer marcação, esta técnica de detecção de massa elimina a necessidade de qualquer etapa de marcação específica a ser parte do mecanismo de transdução de sinal. A transdução de sinal através do mecanismo piezoelétrico opera bem em meios de solução complexos, muitas vezes opticamente opacos, a técnica é capaz de detectar mudanças sutis na interface e superfície da solução (MARX, 2003). Portanto, o QCM é uma das técnicas utilizadas para estudar a cinética das interações intermoleculares.

Interações específicas entre as moléculas biológicas são estudadas usando métodos físicos e bioquímicos como a técnica imunensaio ELISA, alguns métodos determinam apenas a afinidade das espécies estudadas, enquanto outros fornecem informações sobre a cinética da interação. A QCM permite a estimativa da constante

de taxa de dissociação, bem como as constantes de taxa de equilíbrio e de associação das interações moleculares (MAO et al., 2002; HU et al., 2003). A confiabilidade dos resultados da QCM foi verificada por diferentes métodos complementares como impedância (BUTTRY; WAROL, 1992), análise eletroquímica (MAO et al., 2002; KIM; RAND; LETCHER, 2003), espectroscopia de fluorescência (CHO et al., 2004; HA et al., 2004), ressonância plasmônica de superfície (OKAHATA et al., 2000; CHO et al., 2004; LARICCHIA-ROBBIO; REVOLTELLA, 2004), microscopia de força atômica (COFFEY; ABDELMAKSOD; KRIM, 20001; CHO et al., 2004) e espectroscopia de fotoelétrons (KRISTENSEN et al., 2003).

De acordo com Damos, Mendes, Kubota (2004) a técnica da QCM segundo seu parâmetro de frequência de ressonância do cristal de quartzo pode apresentar informações importantes no entendimento do comportamento do material, tais como: velocidade de corrosão em filmes, adsorção, dessorção e descomposição do material estudado, variações de massa em processos redox, constante de associação, constantes cinéticas, o grau de cobertura em superfícies e energia de adsorção.

2.2 Aplicação da Microbalança de Cristal de Quartzo na Construção de Filmes Poliméricos

A QCM tem sido amplamente aplicada em biologia e bioquímica (SURI; JAIN; MISHRA, 1995; BAO et al., 1996; KUGIMIYA; TAKEUCHI, 1999) ensaios ambientais (YAO; NIE; MO, 1989), ciências farmacêuticas (NIE; LIU; YAO, 1990; PERCIVAL et al., 2001) ciências da vida (EBERSLE et al., 1990; YAMAGUCHI; SHIMOMURA, 1993) e química analítica (DICKERT; LIEBERZEIT; TORTSCHANOFF, 2000; PERCIVAL et al., 2002), já que o instrumental fornece um método independente para o estudo direto do processo de interação bio-específica (KUGIMIYA; TAKEUCHI, 1999; KRISTENSEN et al., 2003). A detecção seletiva e sensível de compostos bioquimicamente ativos pode ser obtida empregando-se esta técnica (BEN-DOV; WILLMER, 1997; HENGERER et al., 1999). Em nenhuma área as aplicações de QCM tiveram um aumento tão expressivo nos últimos anos como no campo da análise bioquímica. Os dispositivos QCM são rotineiramente usados como sondas bioquímicas para a investigação e/ou monitoramento de processos bioquimicamente significativos (MONNIER et al., 2018; DENIZ; DELIGÖZ, 2019).

É, provavelmente, a técnica mais utilizada na polimerização in-situ do processo de construção de filmes, no sistema de multicamadas (DECHER; SCHLENOFF, 2012; SVAGAN et al., 2012) que permite acompanhar continuamente a quantidade de massa depositada sobre o cristal de quartzo em cada passo do processo, e identificação de acoplantes químicos na adição de grupos funcionais nos filmes poliméricos aumentando suas propriedades e ampliando as aplicações.

O QCM devido a sua alta sensibilidade há tempo vem apresentando várias aplicações de detecção e monitoramento de material biológico como apresentado na

Tabela 1.

Aplicação	Propósito	Referência
Filmes Protéicos	Estudo de interação em tempo real e cálculo das constantes de associação, dissociação e equilíbrio de cloreto de berbelina com albumina de soro bovino	MAO et al., 2002
Filmes/Polímeros condutores	Avaliação de processos redox e mecanismos de condutividade em filmes de polipirrol modificados com diferentes ânions.	SYRITSKI; OPIK; FORSEN, 2003
Filmes de PLL/PDLA	Monitoramento da fabricação da montagem de filmes de poli (L-lisina) (PLL) e poli (D-ácido láctico) (PDLA) camada por camada com solução aquosa de PLL e solução de acetonitrilo de PDLA. Formado através das interações cátion-dipolo entre a carga positiva no átomo de nitrogênio do amino de PLL e os pares solitários do átomo carbonila de oxigênio de PDLA.	OGAWA et al., 2008
Filme à base de PLA/Argila	Avaliação da construção do filme de poliácido láctico (PLA) para melhorar as propriedades de barreira ao oxigênio em alimentos sensíveis ao oxigênio.	SVAGAN et al., 2012
Microesfera de mPEGPLA, PELA	Elucidar o mecanismo microcômico da liberação incompleta medindo a hidrofília do filme de monometoxipolietilenoglicol-co-D, L-lactido (mPEGPLA, PELA) e sua interação com o fármaco proteico hormona do crescimento humano recombinante (rhGH).	WEI et al., 2012
Filmes Celulose/TEMPO	Monitoramento de dissipação para analisar mudanças nas propriedades do filme de N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO).	HANNINEN; ORELMA; LAINE, 2015
Filmes PBA-HAP/PVA/GOx	Monitoramentos da construção de filmes finos preparados por meio de camada-por-camada (LbL) com deposição de poli fenilborônico ácido-rolamento (cloridrato de alilamina) (PBA-HAP) e poli (álcool vinílico) (PVA) através de ligações de éster boronato, que foram funcionalizados com glucose oxidase (GOx) através de interacciones electrostáticas.	SATO et al., 2015
Filmes de PLA funcionalizados com AH	Monitoramento da funcionalização de ácido hialurônico (AH) na superfície do filme de PLA para posterior proliferação de células-tronco mesenquimais.	MONNIER et al., 2018
Filmes finos de PAni.	Promover o entendimento das interações na da formação e composição final do filme de polianilina (PAni) pelo método camada-a-camada e investigar seu comportamento viscoelástico usando o monitoramento QCM.	DENIZ; DELIGÖZ, 2019

Tabela 1 - Diferentes aplicações do QCM no monitoramento de material biológico.

Fonte: Próprio autor

Atualmente, existe um desafio na construção de filmes em torná-los competitivos

para substituir os plásticos cem por cento à base de petróleo, devido às exigentes legislações ambientais que são aplicadas com mais força hoje, testando combinações exitosas como outros materiais mais amigáveis ao meio ambiente e ao homem como PLA, colágeno, arginina, PELA, TEMPO, PAni (FARIA-TISCHER et al., 2016), ácido hialurônico (OLIVEIRA et al., 2017) que possam atingir as exigências das diferentes aplicações no mercado como é o caso do empacotamento de alimentos sensíveis ao oxigênio aprimorando as propriedades de barreira a gases (SVAGAN et al., 2012; SHEIKHI et al., 2018), aplicação em engenharia de tecidos, melhorando processo de cicatrização (WEI et al., 2012; CONTARDI et al., 2017), aplicação dermatológica para melhoramento da pele (MIYAMOTO et al., 2017) e liberação controlada de fármacos (SATO et al., 2015; SATAM et al., 2018). Este desafio está acompanhado da necessidade de entender o comportamento dos mecanismos de construção dos filmes e suas propriedades que hoje é possível pela utilização da metodologia QCM que contribuem com o desenvolvimento de novas técnicas e novos biomateriais promissórios demonstrados durante décadas com grande aplicação na indústria.

REFERÊNCIAS

BAO, L.L.; LE, D. NIE, L.H.; YAO, S.Z. Determination of microorganisms with a quartz crystal microbalance, **Anal. Chim. Acta** 319. p. 97–101, 1996.

BEN-DOV, I.; WILLMER, I. “Piezoelectric Immunosensors for Urine Specimens of Chlamidia trachomatis Employing QCM Microgravimetric Analysis”, **Anal. Chem.** v. 69, p. 3506, 1997.

BUTTRY, D. “Applications of the QCM to Electrochemistry”, In: **A Series of Advances in Electroanalytical Chemistry**, edited by Allen Bard, Marcel Dekker, 1991, pag. 23-33.

BUTTRY, D.A.; WARD, M.D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance. **Chem. Rev.** v. 92, n. 6, pag. 1355-1379, 1992.

DOI: 10.1021/cr00014a006

CASTNER, D.G.; RATNER, B.D. Proteins controlled with precision at organic, polymeric, and biopolymer interfaces for tissue engineering and regenerative medicine. In: **Principles of Regenerative Medicine**. 3. ed. Washington – USA, 2019. Cap. 35, pag. 523-533.

CHO, Y.K.; KIM, S.; KIM, Y.A.; LIM, H.K.; LEE, K.; YOON, D.; LIM, G.; PAK, Y.E.; HA, T.H.; KIM, K. Characterization of DNA immobilization and subsequent hybridization using in situ quartz crystal microbalance, fluorescence spectroscopy and surface plasmon resonance. **J. Colloid Interface Sci.** v. 278, n. 1, p. 44-52, 2004.

COFFEY, T.; ABDELMAKSOU, M.; KRIM, J. A scanning probe and quartz crystal microbalance study of the impact of C_{60} on friction at solid–liquid interfaces. **J. Phys. Condens. Matter.** v.13, p. 4991-4999, 2001.

CONTARDI, M.; JOSÉ A. HEREDIA-GUERRERO, J.A.; PEROTTO, G.; VALENTINI, P.; POMPA, P.P.; SPANÒ, R.; GOLDONI, L.; BERTORELLI, R.; ATHANASSIOU, A.; BAYERA, I.S. Transparent ciprofloxacin-povidone antibiotic films and nanofiber mats as potential skin and wound care dressings. **European Journal of Pharmaceutical Sciences.** v. 104, p. 133–144, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2017.03.044>.

CURIE J, CURIE P. Development by pressure of polar electricity in crystals with angled faces. **Comp. Rend. Acad. Sci.** Paris 91, pag. 294–297, 1880.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

DECHER, G. (2012). Layer-by-Layer Assembly (Putting Molecules to Work). In *Multilayer Thin Films* (eds G. Decher and J. B. Schlenoff). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New Jersey EUA. 2012.

DENIZ, M.; DELIGÖZ, H. Flexible self-assembled polyelectrolyte thin films based on conjugated polymer: Quartz crystal microbalance dissipation (QCM-D) and cyclic voltammetry analysis. **Colloids and Surfaces A**. v. 563, p. 206–216, 2019.

DICKERT, F.L.; LIEBERZEIT, P.; TORTSCHANOFF, M. Molecular imprints as artificial antibodies—a new generation of chemical sensors, **Sens. Actuators, B: Chem.** v. 65, p. 186–189, 2000.

DILTEMIZ, S.E.; KEÇILI, R.; ERSÖZ, A.; SAY, R. Review: Molecular Imprinting Technology in Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensors. **Sensors**, v. 17, n. 3, p. 2-19, 2017. Doi:10.3390/s17030454.

EBERSLE, R.C.; MILLER, J.A.; MORAN, J.R.; WARD, M.D. Spontaneously formed functionally active avidin monolayer on metal surface: a strategy for immobilizing biological reagents and design of piezoelectric biosensors, **J. Am. Chem. Soc.** v. 112, p. 3239–3241, 1990.

EDVARDSSON, M.; RODAHL, M.; KASEMO, B.; HÖÖK, F. A dual-frequency QCM-D setup operating at elevated oscillation amplitudes. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 15, p. 4918-4926, 2005.

FARIA, R.C., **Desenvolvimento de instrumentação em microbalança de cristal de quartzo para aplicações em eletroanalítica e biossensores**. 2000, 125 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) 2000, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos, 2000.

TISCHER, S. C. P.; COSTA, C. A. R.; TOZETTI, I.; DALL'ANTONIA, L. H.; VIDOTTI, M. Structure and effects of gold nanoparticles in bacterial cellulose–polyaniline conductive membranes. *The Royal Society of Chemistry Advances*. n.6, p.9571-9580, 2016.

GARCIA-HERNANDEZ, C.; MEDINA-PLAZA, C.; GARCIA-CABEZON, C.; MARTIN-PEDROSA, F.; DEL VALLE, I.; DE SAJA, J. A.; RODRÍGUEZ-MÉNDEZ, M. L. An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Multisensor System Based on Phthalocyanine Nanostructured Films: Discrimination of Musts. **Sensors**, v. 15, p. 29233-29249, 2015.

HA, T.H.; KIM, S.; LIM, G.; KIM, K. Influence of liquid medium and surface morphology on the response of QCM during immobilization and hybridization of short oligonucleotides. **Biosens. Bioelectron.** v. 20, n. 2, p. 378-389, 2004.

HANNINEN, T.; ORELMA, H.; LAINE, J. TEMPO oxidized cellulose thin films analysed by QCM-D and AFM. **Cellulose**, v. 22, p. 165–171, 2015.

HENGERER, A.; KÖSSLINGER, C.; DECKER, J.; HAUCK, SQUEITSCH, I.; WOLF, H.; DÜBEL, S. “Determination of Phage Antibody Affinities to Antigen by a Microbalance Sensor System”, **BioTechniques**. v. 2, p. 6956-964, 1999.

HU, J.; YANG, D.; KANG, Q.; SHEN, D. Estimation the kinetics parameters for non-specific adsorption of fibrinogen on quartz surface from the response of an electrode-separated piezoelectric sensor. **Sensor and Actuator. B**. v. p. 96, 390-398 2003.

HUANG, I.; LIN, C. ; WU, E. Effects of a glutaraldehyde cross-linking layer on a quartz crystal microbalance–based α -fetoprotein biosensor with cystamine self-assembly monolayer. **Journal of**

LARICCHIA-ROBBIO, L.; REVOLTELLA R.P. Comparison between the surface plasmon resonance (SPR) and the quartz crystal microbalance (QCM) method in a structural analysis of human endothelin-1. **Biosens. Bioelectron.** v. 19, n. 12, p. 1753-1758, 2004.

KIM, G.H.; RAND, A.G.; LETCHER, S.V. Impedance characterization of a piezoelectric immunosensor. Part I: antibody coating and buffer solution. **Biosens. Bioelectron.** v. 18, p. 83-89, 2003.

KRISTENSEN, E.M.E.; RENSAMO, H.; LARSSON, R.; SIEGBAHN, H. Characterization of heparin surfaces using photoelectron spectroscopy and quartz crystal microbalance. **Biomaterials.** v. 24, p. 4153-4159, 2003.

KUGIMIYA, A.; TAKEUCHI, T. Molecularly imprinted polymer-coated quartz crystal microbalance for detection of biological hormone. **Electroanalysis.** v. 11, p. 1158–1160, 1999.

KUROSAWA, S.; TAWARA, E.; KAMO, N.; KOBATAKE, Y. Oscillating frequency of piezoelectric quartz crystal in solutions. **Anal Chim Acta.** v. 230, p. 41–49, 1990.

LIU, F.; LIU, X.; NG, S. C.; CHAN, H.S.O. Enantioselective molecular imprinting polymer coated QCM for the recognition of L-tryptophan. **Sens. Actuators: B**, v. 113, p. 234 – 240, 2006.

MARX, K. A. Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution–surface interface, **Biomacromolecules**, v. 4, n. 5, p. 1099–1120, 2003.

MADABOOSI, N.; NEUMANN, F.; HERNÁNDEZ-NEUTA, I.; SALAS, J.; MECEA, V.; NILSSON, M. Real-Time QCM Measurements of Rolling Circle Amplification Products. **Proceedings**, n. 1, p. 2-4, 2017. Doi:10.3390/proceedings1040509.

MARX, K.A. Review: Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 5, 2003. Doi: 10.1021/bm020116i

MAO, Y.; WEI, W.; HE, D.; NIE, L.; YAO, S. Monitoring and kinetic parameter estimation for the binding process of berberine hydrochloride to bovine sérum albumin with piezoelectric quartz crystal impedance analysis. **Anal. Biochem.** v. 306, n. 1, p. 23-30 2002. DOI: 10.1006/abio.2002.5654

MECEA, V. M. Is quartz crystal microbalance really a mass sensor? **Sens. Actuators A: Phys.** 128, p. 270–277, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2006.01.023>.

MIYAMOTO, A.; LEE, S.; COORAY, N.F.; LEE, S.; MORI, M.; MATSUHISA, N.; JIN, H.; YODA, L.; YOKOTA, T.; ITOH, A.; SEKINO, M.; KAWASAKI, H.; EBIHARA, T.; AMAGAI, M.; SOMEYA, T. Inflammation-free, gas-permeable, lightweight, stretchable on-skin electronics with nanomeshes. **Nature Nanotechnology.** v. 12, p. ,907-914, 2017. Doi: 10.1038/nnano.2017.125

MONNIER, A.; TAWIL, E.A.; NGUYEN, Q.T.; VALLETON, J.M.; FATYEYEVA, K.; DESCHREVEL, B. Functionalization of poly(lactic acid) scaffold surface by aminolysis and hyaluronan immobilization: How it affects mesenchymal stem cell Proliferation. **European Polymer Journal.** v. 107, p. 202–217, 2018

NIE, L.H.; LIU, D.Z.; YAO, S.Z. Piezoelectric determination of diazepam with a diazepam ion-selective electrode, **J. Pharm. Biomed. Analyst.** v. 8 , p. 379–383, 1990.

NEUMANN, F.; MADABOOSI, N.; HERNÁNDEZ-NEUTA, I.; SALAS, J.; AHLFORD, A.; MECEA, V.; NILSSON, M. QCM mass underestimation in molecular biotechnology: Proximity ligation assay for norovirus detection as a case study. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 273, p. 742–750, 2018.

OGAWA, Y.; ARIKAWA, Y.; KIDA, T.; AKASHI, M. Fabrication of Novel Layer-by-Layer Assembly Films Composed of Poly(lactic acid) and Polylysine through Cation-Dipole Interactions. **Langmuir**. v. 24, n. 16, p. 8606-8609, 2008.

OKAHATA, Y., NIIKURA, K., FURUSAWA, H., & MATSUNO, H. A highly sensitive 27 MHz quartz-crystal microbalance as a device for kinetic measurements of molecular recognition on DNA strands. **Analytical Sciences**, v.16, n. 11, p. 1113-1119, 2000. <https://doi.org/10.2116/analsci.16.1113>

DE OLIVEIRA, S. A.; DA SILVA, B. C.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; URBANO, A.; DE FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISCHER, C. A. Production and characterization of bacterial cellulose membranes with hyaluronic acid from chicken comb. *International Journal of Biological Macromolecules*. , v.97, p.642 - 653, 2017.

OPERATION and service manual: **Qcm200 quartz crystal microbalance digital controller**. Qcm25 - 5MHz Crystal Oscillator. Stanford Research Systems. Revision 2.5, 2018. Disponível em: <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QCM200m.pdf>. Acesso em: 01 de março de 2019.

O'SULLIVAN, C.K.; GILBAULT, G.G. Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications. **Biosens. Bioelectron**. v. 14, p. 663-670, 1999.

OYAMA, N.; OHSAKA, T. Coupling between electron and mass transfer kinetics in electroactive polymer films: an application of the in situ quartz cristal electrode. **Progress in Polymer Science**, v.20, n.5, p.761-818, 1995.

PEDROSO, M.M.; PESQUERO, N.C.; THOMAZ, S.MO.; ROQUE-BARREIRA, M.C.; FARIA, R.C.; BUENO, P.R. Jacalin interaction with human immunoglobulin A1 and bovine immunoglobulin G1: affinity constant determined by piezoelectric biosensing. **Glycobiology**, v. 22, n. 3, p. 326-331, 2012.

PERCIVAL, C.J.; STANLEY, S.; BRAITHWAITE, A.; NEWTON, M.I.; MCHALE, G. Molecular imprinted polymer coated QCM for the detection of nandrolone, **Analyst (Cambridge United Kingdom)** v. 127, p.1024–1026, 2002.

PERCIVAL, C.J.; STANLEY, S.; GALLE, M.; BRAITHWAITE, A.; NEWTON, M.I.; MCHALE, G.; HAYES, W. Molecular-imprinted, polymer-coated quartz crystal microbalances for the detection of terpenes, **Anal. Chem**. v. 73, p. 4225–4228, 2001.

PESQUERO, N. C. **Estudo da equivalência entre a lectina ArtinM obtida a partir da semente da jaca e a sua forma recombinante na afinidade por glicanas**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

SANTOS, D.B. **Propriedades ópticas de suspensões coloidais e filmes à base de nanocelulose**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquará 2012.

SAUERBREY, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. **Z. Phys**. v.155 p. 206-222, 1959.

SATAM, C.C.; IRVIN, C.W.; LANG, A.W.; JALLORINA, J.C.R.; SHOFNER, M.L.; REYNOLDS, J.R. MEREDITH, J.C. Spray-Coated Multilayer Cellulose Nanocrystal-Chitin Nanofiber Films for Barrier Applications. **ACS Sustainable Chem. Eng**. v. 6, p. 10637–10644, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01536.

SATO, K.; TAKAHASHI, M.; ITO, M.; ABE, E.; ANZAI, J.I. Glucose-induced decomposition of layer-by-layer films composed of phenylboronic acid-bearing poly(allylamine) and poly(vinyl alcohol) under physiological conditions. **J. Mater. Chem. B**. v. 3, p. 7796-7802, 2015.

SYRITSKI, V.; ÖPIK, A.; FORSEN, O. Ion transport investigations of polypyrroles doped with different anions by EQCM and CER techniques. **Electrochimica Acta** **48**, v. 10, p.1409-1417, 2003.

SURI, C.R.; JAIN, P.K.; MISHRA, G.C. Development of piezoelectric crystal based microgravimetric immunoassay for determination of insulin concentration, **J. Biotechnol.** v. 39, p. 27–34, 1995.

SVAGAN, A.J.; ÅKESSON, A.; CÁRDENAS, M.; BULUT, S.; KNUDSEN, J.C.; RISBO, J.; PLACKETT, D. Transparent Films Based on PLA and Montmorillonite with Tunable Oxygen Barrier Properties. **Biomacromolecules.** v.13, p. 397–405, 2012.

WEI, Y.; WANG, Y.X.; WANG, W.; HO, S.V.; QI, F.; MA, G.H.; SU, Z.G. Microcosmic Mechanisms for Protein Incomplete Release and Stability of Various Amphiphilic mPEG-PLA Microspheres. **Langmuir.** v. 28, p. 13984–13992, 2012.

YAMAGUCHI, S.; SHIMOMURA, T. Adsorption immobilization, and hybridization of DNA studied by the use of quartz crystal oscillators, **Anal. Chem.** v. 65, p. 1925–1927, 1993.

YAO, S.Z.; NIE, L.H.; MO, Z.H. Determination of picomolar concentration of bromide with a piezoelectric detector by catalysis of the permanganate/iodide reaction, **Anal. Chim. Acta** **217**, p. 327–334, 1989.

ZAMPETTI, E.; PANTALEI, S.; MACAGNANO, A.; PROEITTI, E.; DI NATALE, C.; D'AMICO, A. Use of multiplexed oscillator in a miniaturized electronic nose based on a multichannel quartz crystal microbalance. **Sens. Actuators B.** v. 131, p. 159–166, 2008.

PRODUÇÃO DE ETANOL ATRAVÉS DE UMA PLANTA INTEGRADA DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

Rafael Rodrigues Gomes
Diego Martinez Prata
Lizandro de Sousa Santos

1 | INTRODUÇÃO

A cana de açúcar é uma das culturas mais utilizadas no mundo, presente em mais de 100 países se mostra como um grande expoente agrícola em todo o globo, incluindo o Brasil, onde juntamente com a China representam cerca de 50% da área de cultivo mundial (NOVA CANA, 2013).

A região da América do Sul e Central então entre as principais produtoras de energias provenientes da biomassa, contribuindo com quase 30% da energia renovável do planeta (WEC, 2016). No Brasil, a principal cultura que serve de matéria prima para o etanol é a cana de açúcar. O estado de São Paulo aparece como líder na produção de etanol proveniente da cana de açúcar, possuindo cerca de quase 50% da produção nacional (CONAB, 2015). O impulsionamento do setor sucroalcooleiro veio através do Programa Nacional do Álcool (Próalcool), criado em 1975 pelo governo brasileiro, o programa alterou o percentual de etanol misturado à gasolina, passando de 5% para 20-30%, além de gerar incentivos fiscais

para a indústria nacional, ajudando a solidificar a presença do etanol como um dos principais combustíveis da frota veicular do país.

No Brasil a agroindústria sucroalcooleira produz cerca de 597 milhões de toneladas de resíduos por ano, como a palha e bagaço da cana (MENDES, 2015). Todo este resíduo muitas vezes é queimado ou levado para destinos onde não serão reutilizados. Visto esta grande quantidade de resíduo gerada pela indústria, aliado ao apelo cada vez maior para a diminuição dos gases do efeito estufa, a produção de bioetanol através do bagaço da cana de açúcar mostra-se cada vez mais uma alternativa viável para a produção de etanol.

Dado o cenário global de mudança na matriz energética, é previsto para o bioetanol um aumento na demanda significativo (HEINIMO; JUNGINGER, 2009), devido a flutuação constante nos últimos anos do preço do barril de petróleo e da busca de fontes menos poluídas do meio ambiente. Especialmente no Brasil, as atenções se voltam para o etanol de segunda geração de fonte lignocelulósica, pois possui um baixo custo da matéria prima, além da possibilidade de utilização do bioetanol misturado a gasolina (SANTOS, 2011), visto que desde março de 2015 é obrigatório a adição de 27% de etanol anidro combustível misturado a

gasolina comum (Portaria nº 75, de 5 de março de 2015, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), e 25% de etanol anidro combustível misturado a gasolina premium (Resolução nº 1, 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA)).

Este trabalho está separado em cinco seções, além da introdução. A segunda seção revisa o método de produção do etanol tradicional e de segunda geração. A terceira seção apresenta a metodologia para a simulação da planta de etanol e bioetanol integrada. A quarta seção apresenta os resultados obtidos e a sexta seção a conclusão.

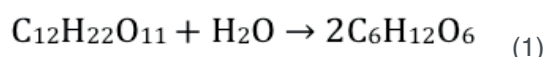
2 | REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção apresenta os métodos de produção utilizados para produção do etanol de primeira e segunda geração mais comuns utilizados em escala industrial.

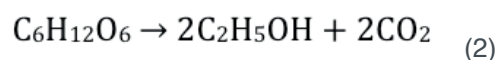
2.1 Produção de etanol via cana de açúcar

O processo de produção do etanol anidro (99,5% em massa) ocorre através da fermentação dos açúcares presentes no caldo que foram extraídos da cana de açúcar. Para o processo fermentativo é utilizado a levedura conhecida como pé-de-cuba, que fermenta os açúcares presentes no mosto, transformando-os em etanol.

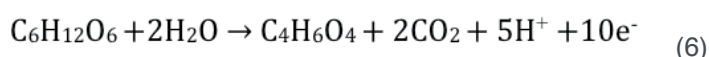
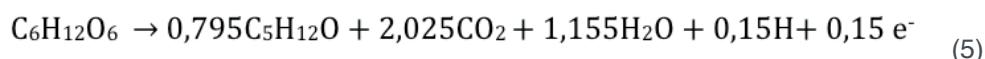
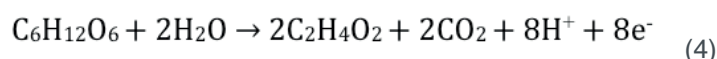
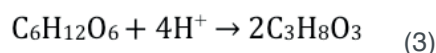
O mosto resultante da extração do caldo passa por etapas de pré-tratamento, até chegar a unidade de fermentação, onde toda a sacarose é hidrolisada para formar glicose, de acordo com a Equação (1):

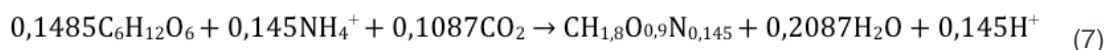


A glicose gerada através da hidrólise da sacarose é fermentada pela levedura, onde ocorre a produção de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e gás carbônico (CO_2), de acordo com a Equação (2).



Paralelamente a produção de etanol, outros subprodutos são formados durante o processo, como a produção de glicerol, ácido acético, álcool iso-amílico e ácido succínico, conforme as equações abaixo:





O etanol resultante da etapa de fermentação é levado para a unidade de destilação, onde é destilado até chegar a pureza de 99% em massa, que é especificado como etanol anidro segundo o Instituto de Pesos e Medidas (INPM).

2.2 Produção de etanol via bagaço da cana de açúcar

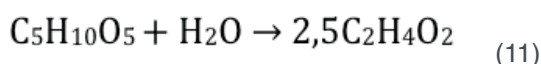
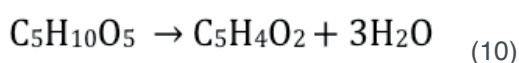
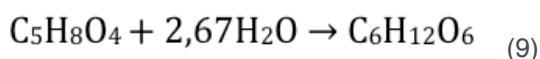
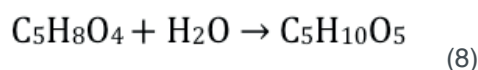
No processo estudado, o bagaço utilizado como matéria prima lignocelulósica é proveniente das moendas, este bagaço normalmente é queimado para geração de energia elétrica e vapor, porém através do processo de hidrólise, é possível dar um destino mais nobre para este material, neste caso servindo de matéria prima para produção de etanol.

O processo utilizado para realizar a hidrólise da matéria prima lignocelulósica é conhecido como processo *Organosolv*, este processo é uma adaptação do processo Dedini Hidrólise Rápida (DHR). O processo *Organosolv* é composto por três etapas: a primeira é a pré-hidrólise do bagaço da cana de açúcar para recuperar parte da hemicelulose, a segunda etapa é a deslignificação, em seguida, a terceira e última etapa, a hidrólise da celulose, onde são formados os açúcares que serão posteriormente fermentados.

Este processo adaptado evita o favorecimento de reações inibidoras do processo fermentativo. Outra vantagem do processo que foi adaptado é que a lignina obtida não possui sulfatos contaminantes, o que ocorre normalmente quando se realiza a deslignificação e hidrólise da celulose ao mesmo tempo. A lignina obtida sem contaminantes pode ser queimada livremente nas caldeiras, pois ela não oferece perigos quanto a questão da corrosão nos equipamentos.

Antes da etapa da pré-hidrólise, é adicionado ácido sulfúrico no bagaço da cana de açúcar, sendo posteriormente pressurizado e aquecido, onde é enviado para os reatores de pré-hidrólise de acordo com as especificações de operação de 2 bar e 123 °C.

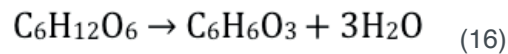
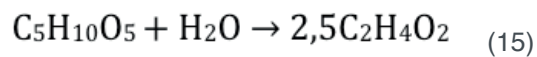
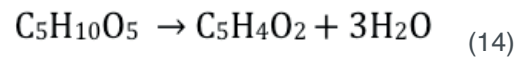
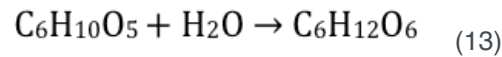
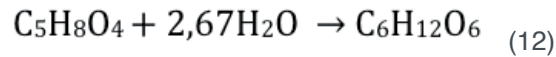
Na etapa da pré-hidrólise ocorre a formação de pentose, glicose, furfural e ácido acético, de acordo com as reações abaixo:



Após a etapa da pré-hidrólise, o licor resultante do processo é misturado junto ao hidrosolvente, onde é separado em duas correntes, a primeira possui lignina que

será descartada no processo, e a segunda possui celulose que será enviada para a etapa de hidrólise para formação dos açúcares.

A etapa de hidrólise consiste na conversão da hemicelulose restante que não foi convertida no processo da pré-hidrólise em glicose, conversão da celulose em glicose, além da formação de subprodutos, como formação de furfural e ácido acético. As reações desta etapa estão listadas abaixo:



Os produtos da etapa de hidrólise serão tratados e enviados para a unidade de fermentação, juntamente a corrente do processo de produção do etanol tradicional.

3 | METODOLOGIA

Esta seção apresenta a metodologia utilizada na simulação para obtenção do etanol anidro utilizando a cana de açúcar como matéria prima.

3.1 Metodologia de Simulação

Para realização da simulação, é necessário preencher as especificações apresentadas da planta original, proposta por (DIAS, 2008). Portanto, torna-se necessária especificar o pacote termodinâmico utilizado, a corrente de alimentação (temperatura, pressão, vazão e composição), conversões fixas adotadas nas etapas reacionais, além da configuração adotada em torres de destilação. Como resultado, a simulação disponibilizará a vazão, composição, temperatura e pressão do produto de interesse ao final da planta.

4 | PLANTA DE ETANOL DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

Nesta seção será apresentado o processo que foi utilizado como base para a simulação do etanol de primeira e segunda geração de forma separada, assim como a simulação realizada.

4.1 Planta de Etanol de Primeira Geração

A planta de etanol escolhida como base para o processo de simulação foi proposta por (DIAS, 2008). Foi utilizado o pacote termodinâmico General NTRL, que está presente na biblioteca do simulador. Devido a problemas deste pacote na separação do sistema água-etanol-monoetilenoglicol(MEG), foi utilizado o pacote termodinâmico UNIQUAC na coluna Extrativa que está presente no final do processo, onde retira o produto final de interesse, o etanol anidro (AEAC). Além da troca do pacote termodinâmico, também foram adicionados parâmetros binários para este sistema, afim de atingir resultados mais próximos do autor original.

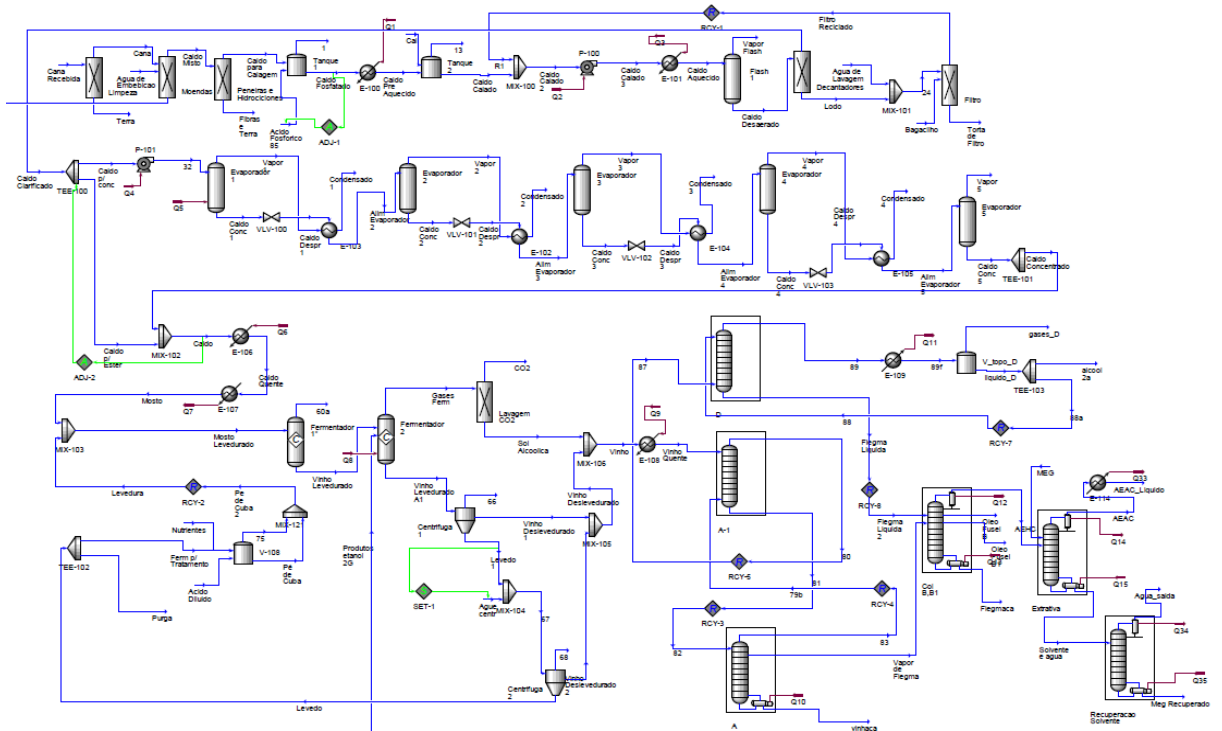


Figura 1. Planta de etanol de primeira geração simulada no UniSim R390

	MEG	Água	Etanol
Etanol	676,739	20,313	-
MEG	-	-533,993	-413,948
Água	-843,190	-	1722,763

Tabela 1. Parâmetros binários de mistura

Diversos componentes utilizados na simulação não estão presentes na biblioteca do software UniSim, portanto foram criados como componentes hipotéticos conforme a tabela 2. Todos os componentes criados fora do banco de dados do Unisim foram representados com um asterisco no final (*).

- Dados para os componentes hipotéticos sólidos

Composto	Grupo	Categoria	PE (°C)	MM (g/mol)	ρ (kg/m ³)
Celulose*	Bagaço	Aldeído	-	162,14	1530
Hemicelulose*	Bagaço	Aldeído	-	132,12	1530
Lignina*	Bagaço	Aldeído	-	122,49	1500
Terra*	Terra	Inorgânico	-	60,06	2300
Fosfato Calcio*	Sais	Sais Inorgânicos	-	310,17	2820
Levedura*	Levedura	Amina	-	30,23	1000

Tabela 2. Componentes hipotéticos sólidos - Dias (2008)
- Dados para os componentes hipotéticos líquidos/em solução

Composto	Grupo	Categoria	PE (°C)	MM (g/mol)	ρ (kg/m ³)	Tc (°C)	Pc (kPa)	Vc (m ³ /kmol)	ω
Sais Potassio*	Sais	Sais Inorgânicos	1550,00	116,00	2250	2069	911	4,530	1,022
Minerais*	Sais	Sais Inorgânicos	350,00	94,20	2320	1044	9469	0,360	-0,186
Ca(OH)₂*	Insumos	Inorgânico	580,00	74,10	2211	1252	6303	0,590	-0,018
Sol H₃PO₄*	Insumos	Inorgânico	580,00	74,10	1834	703	9332	0,268	-0,131
Acido Aconítico*	Impurezas	Ácido Carboxílico	192,00	174,10	1130	326	4627	0,420	1,465
Pentose*	Hidrolise	Aldeído	445,85	150,13	1505	617	6577	0,342	2,300
HMF*	Hidrolise	Aldeído	276,32	126,11	1290	696	5926	0,320	-0,009

Tabela 3. Componentes hipotéticos líquidos/em solução – Dias (2008) adaptado

A tabela 4 apresenta os componentes utilizados que estão presentes na base de dados do Unisim.

Componente	Nome no Banco de Dados
Glicose	Dextrose
Sacarose	Sucrose
Água	H ₂ O
Etanol	Ethanol
Dióxido de Carbono	CO ₂
Glicerol	Glycerol
Hidrogênio	Hydrogen
Ácido Succínico	SuccinicAcid
Ácido Acético	AceticAcid
Álcool Iso-amílico	3-M-1-C4ol
Amônia	Ammonia
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄

Tabela 4. Componentes da base de dados do UniSim

4.1.1 Seção de Alimentação e Limpeza

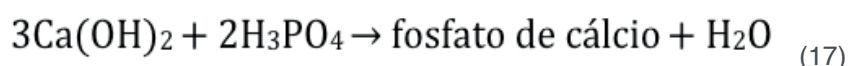
A corrente de alimentação de cana (corrente Cana Recebida) chega no processo a temperatura de 25 °C e 1 bar, na vazão de 490020 kg/h. A tabela 5 mostra

o percentual mássico dos componentes de entrada do processo.

Componente	(%) mássica
Sacarose	13,30
Celulose	4,77
Hemicelulose	4,53
Lignina	2,62
Dextrose	0,62
Minerais	0,20
Impurezas	1,79
Água	71,57
Terra	0,60

Tabela 5. Componentes da cana de açúcar

A corrente de cana recebida passa por um Splitter que retira 70% de terra em massa da cana de açúcar. Depois a corrente passa por um segundo Splitter (Moendas) que retira o bagaço da cana que será utilizado como matéria prima para a produção de etanol de segunda geração. O bagaço retirado possui 50% de umidade. A última etapa de limpeza é o Splitter (Peneiras e Hidrociclones), onde retira-se terra e as fibras restantes do caldo, e o caldo resultante é enviado para um tanque (Tanque 1). Neste tanque é adicionado ácido fosfórico (SOL H₃PO₄), afim de atingir uma concentração de 0,03% de ácido no caldo. Este caldo é aquecido para 45 °C e enviado para um segundo tanque (Tanque 2), onde é adicionado Ca(OH)₂, onde ocorre a reação 8:



O caldo fosfatado é pressurizado para 2,5 bar e 105 °C. O caldo aquecido é enviado para um Flash (Flash 1), onde é retirado o excesso de água em forma de vapor. A corrente do caldo desaerado passa por um Splitter (Decantadores), onde retira-se o lodo, enquanto o caldo clarificado é enviado para uma bateria de evaporadores, com cerca de 12,5% de sacarose em massa. A corrente de lodo é misturada junto a corrente de água de lavagem, e enviada para um Splitter (Filtro), onde é retirado a torta de filtro. A corrente filtrada resultante do equipamento (Filtro Reciclado) é recirculado no processo junto a corrente de caldo calado.

4.1.2 Seção de concentração da sacarose

A corrente do caldo clarificado é separada em duas, a primeira é o caldo para concentração, que é pressurizada para 1,69 bar. A segunda é o caldo para esterificação, que irá se misturar posteriormente a corrente do caldo para concentração ao final da bateria de evaporadores. A tabela 6 mostra a configuração dos evaporadores.

Equipamento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Evaporador 1	111,5	1,699
Evaporador 2	108,8	1,357

Evaporador 3	100,5	1,013
Evaporador 4	83,61	0,532
Evaporador 5	62,02	0,203

Tabela 6. Condições operacionais dos evaporadores

O caldo concentrado que sai da bateria de evaporadores possui 55% de sacarose em massa. Este caldo é misturado junto ao caldo para esterificação, onde seu teor de sacarose final é cerca de 22% (corrente caldo).

4.1.3 Seção de Fermentação

A corrente caldo é enviada para esterelização, onde primeiramente é aquecida a 130°C e depois resfriada para 32 °C. Realizado a esterelização do caldo, a corrente Mosto é misturada a corrente Levedura, onde irá passar por dois reatores de fermentação de conversão fixa. As reações desta etapa estão descritas na seção 2.1. A tabela 7 apresenta as conversões adotadas nos reatores.

Produto	Conversão (%)	Reator	Equação
Glicose	100,00	1	1
Etanol	90,48	2	2
Glicerol	2,67	2	3
Ácido Acético	1,19	2	4
Alcool Iso-amílico	0,00031	2	5
Ácido Succínico	0,29	2	6
Levedura	1,37	2	7

Tabela 7. Conversões da etapa fermentativa

A corrente de saída do reator 2 (Vinho Levedurado) passa por um vaso de separação, onde a levedura é retirada para ser recirculada no processo, enquanto a corrente de vinho delevedurado é misturado a saída da torre que retira o CO₂ resultante da fermentação (Equipamento Lavagem de Gases). A corrente que contém levedura do equipamento Centrifuga 2 é purgada e depois levada para um tanque, onde é adicionado nutrientes em forma de amônia e ácido sulfúrico diluído (10% em massa). A levedura recuperada é misturada junto ao mosto, para recircular na etapa de fermentação do processo.

4.1.4 Seção de Destilação e Desidratação

Antes da etapa de destilação, o vinho é aquecido para 82 °C, passando depois por uma bateria de torres de destilação e absorção conforme as tabelas abaixo:

O solvente utilizado para separar etanol e água foi o monoetilenoglicol (MEG), onde seus parâmetros binários de mistura foram adicionados conforme a tabela 1

para o sistema água-etanol-MEG na coluna extrativa.

	Número Pratos	Pressão Topo (kPa)	Pressão Fundo (kPa)
Coluna A1	8	136,30	139,30
Coluna A	18	139,30	152,50
Coluna D	6	133,80	136,30
Coluna B,B1	45	116,00	135,70
Coluna Extrativa	35	101,30	101,30
Coluna Rec Solvente	10	20,00	20,00

Tabela 8. Dados operacionais da Coluna A1

4.2 Planta de Etanol de Segunda Geração

A planta de etanol lignocelulósico foi proposta por (DIAS,2008). Esta é uma planta complementar ao processo de etanol tradicional, que reaproveita o bagaço descartado para realizar a hidrólise do mesmo, sendo posteriormente fermentado e destilado. A planta utiliza a mesma unidade de fermentação e destilação/desidratação da planta de primeira geração.

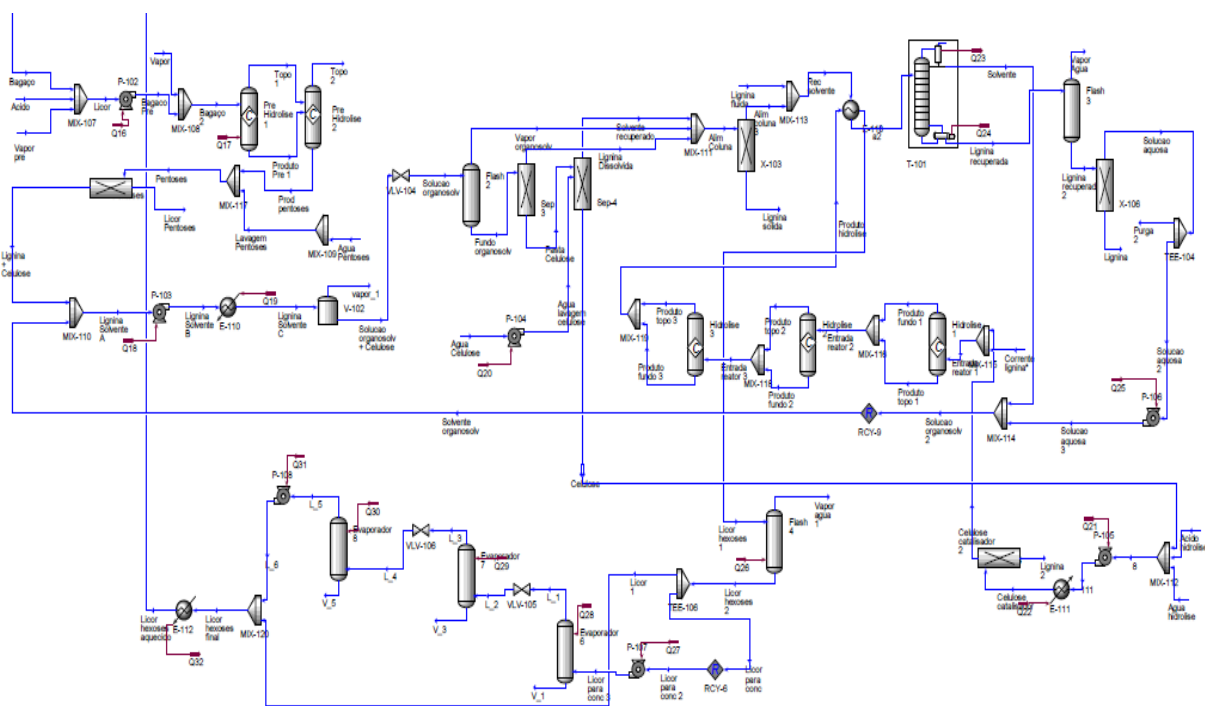


Figura 2. Planta de etanol de segunda geração simulada no UniSim.

4.2.1 Seção de Alimentação e Pré-Hidrólise

A corrente que chega de bagaço na unidade de produção de etanol 2G possui 50% de umidade e vazão de 115400 kg/h a pressão de 1 bar e 25°C. É adicionado ácido sulfúrico concentrado (90% molar) e vapor para aquecer a corrente de licor a 80 °C. A corrente de licor aquecida é pressurizada para 2 bar e levada para os reatores de pré-hidrólise, onde ocorrerá a formação de glicose, pentoses e demais subprodutos. As reações desta etapa foram descritas na seção 2.2. A tabela 9 mostra

as conversões fixas adotadas no processo.

Reação	Conversão (%)	Reator de Pré-Hidrólise	Equação
Formação de pentose	81,39	1	8
Formação de glicose	1,76	1	9
Formação de furfural	0,40	2	10
Formação de ácido acético	1,82	2	11

Tabela 9. Conversões utilizadas nas reações de pré-hidrólise

Os produtos resultantes do reator 2 de pré hidrólise são misturados a água de lavagem de pentoses a uma vazão de 72060 kg/h a temperatura ambiente. A corrente resultante (corrente Pentoses) é enviada para um filtro, onde retira-se 55% de pentoses no Splitter (Filtro Pentoses), obtendo um licor de pentoses com 8,7% de pentoses em massa.

A corrente de saída do filtro de pentoses que possui lignina e celulose é adicionada juntamente ao solvente *Organosolv*, a corrente resultante da mistura é pressurizada para 19 bar e 180 °C. Depois de devidamente pressurizada e aquecida, a corrente Solução Organosolv é enviada para um Flash (Flash 2) que opera a 130 °C. O vapor organosolv que sai do Flash 2 será misturada direto com a corrente de lignina dissolvida do Splitter (Sep 3) e a corrente Solvente Recuperado de saída do Splitter (Sep 4).

A corrente de fundo do Flash 2 (Fundo organosolv) é enviada para um Splitter (Sep 3), onde metade da lignina é separada para a corrente de topo, e a outra metade para corrente de fundo (corrente Pasta Celulose). A corrente de pasta de celulose é enviada para outro Splitter (Sep 4), onde recebe água de lavagem na vazão de 360 kg/h a temperatura ambiente. Este equipamento promove a separação de 90% de água para a corrente de solvente recuperado, enquanto 10% vai para a corrente Celulose.

As correntes de saída no topo do Flash 2, Sep 3 e 4 são misturadas para servirem de alimentação para a coluna de recuperação do solvente (coluna T-101). As especificações de operação da coluna estão presentes na tabela 10.

Coluna T-101	
Quantidade de pratos	5
Pressão no topo (kPa)	500,00
Pressão no fundo (kPa)	500,00

Tabela 10. Especificações de operação da Coluna T-101

A corrente de fundo (Lignina Recuperada) passa por um Flash (Flash 3) que promove a retirada de água a 170 °C.

4.2.2 Seção de Hidrólise

A corrente de celulose de saída do Splitter (Sep 4) é adicionada juntamente a corrente ácido de hidrólise, que possui 10% de ácido sulfúrico em massa na vazão de 1569 kg/h e uma corrente de água na vazão de 180000 kg/h. A corrente é pressurizada para 30 bar e 205 °C antes de entrar nos reatores de hidrólise. As reações presentes na etapa de hidrólise estão presentes na seção 2.2 e suas conversões são mostradas na tabela 11.

Reação	Conversão (%)	Reator de Hidrólise	Equação
Formação de glicose (celulose)	80,60	1	13
Formação de glicose (hemicelulose)	99,00	2	12
Formação de furfural (pentose)	80,00	3	14
Formação de ácido acético	1,82	3	15
Formação de furfural (glicose)	2,00	3	16

Tabela 11. Conversões das Reações de Hidrólise

Os produtos da etapa de hidrólise passam por um Flash (Flash 4) que opera a 100 °C. A corrente de licor resultante do Flash (corrente Licor Hexoses 2) é separada em duas outras correntes, 25% da corrente original vai para a corrente Licor p/ conc, enquanto os outros 75% vão para a corrente Licor 1. A corrente Licor p/conc passa por uma bomba (P-107), onde é pressurizada para 1,69 bar, sendo preparada para passar por uma bateria de evaporadores, conforme a tabela 12.

Equipamento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Evaporador V-105	115,5	1,696
Evaporador V-106	120,0	1,000
Evaporador V-107	150,0	0,200

Tabela 12. Condições operacionais dos evaporadores

Após passar pelos evaporadores, a corrente de licor concentrado é misturada a corrente Licor 1, passando por um cooler que esfria a corrente para 33 °C e enviada para a unidade de fermentação do processo de produção do etanol convencional.

5 | RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados encontrados na simulação, juntamente com dados comparativos a planta original proposta.

5.1 Resultados da simulação

Os resultados obtidos da planta de etanol de primeira e segunda geração estão

apresentados na Tabela 13 e 14. Somente os dados das principais correntes que integram o processo foram apresentados devido a falta de espaço para a apresentação completa dos resultados.

Corrente	Vazão (kg/h) UniSim	Vazão (kg/h) Dias (2008)	Erro (%)
Cana de açúcar recebida	490200	490200	0,00
Caldo misto	508400	508900	0,10
Bagaço (50% umidade)	115400	117900	2,12
Caldo clarificado	501900	514300	2,41
Torta Filtro	15094	16300	7,40
Caldo para concentração	280300	288300	2,77
Caldo para esterelização	221600	226000	1,95
Mosto	284800	279000	2,08

Tabela 13. Dados da simulação

Etanol Anidro (AEAC)	Vazão (kmol/h)	Erro (%)	Fração Mássica	Erro (%)
UniSim	737,70	2,03	0,9903	0,29
Dias (2008)	723,00	-	0,9932	-

Tabela 14. Dados do produto final

A simulação realizada mostrou-se próxima da original proposta por Dias (2008), pequenas diferenças se devem ao fato da autora não especificar detalhadamente todas as correntes e equipamentos utilizados no processo, o que gerou valores distintos em relação a vazão de algumas correntes. Outro fator que pode ter contribuído para a variação de resultados foi a discrepância de dados referente a corrente de entrada do processo fornecido pela autora, pois a mesma apresenta dois valores diferentes de vazão de entrada no processo (490200 kg/h e 493100 kg/h). O valor adotado para realizar a simulação foi de 490200 kg/h, pois o dado foi apresentado na metodologia da dissertação, enquanto a outra vazão apresentada aparece em uma tabela de principais correntes do processo, realizada pela autora.

6 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos via simulação computacional foram satisfatórios em comparação a simulação original proposta. As vazões encontradas divergiram entre 0 a 7,5%, enquanto o produto final (etanol anidro) obteve uma diferença de 2,03% em relação a vazão encontrada pela autora.

Análises futuras serão realizadas para efeito de comparação entre a planta de etanol 1G e a planta integrada de etanol 1G/2G, com base em ecoindicadores de consumo energético, consumo de água, produção de resíduos, produção de efluentes e emissões de CO₂. Análises de ecoeficiência de plantas de etanol de primeira e

segunda geração não foram encontradas na literatura, servindo de pretexto para posterior utilização destes indicadores de avaliação na planta.

Este trabalho possui a função de servir como base para avaliações de foco ambiental e econômico nesta planta, contribuindo para a disseminação do tema sobre biocombustíveis e seus efeitos produtivos via simulação computacional.

REFERÊNCIAS

COMPANHIA NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira Cana-de-açúcar**. Brasília: CONAB, 2015. Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_12_17_09_03_29_boletim_cana_portugues_-_3o_lev_-_15-16.pdf>. Acesso em: 25 maio. 2017.

DIAS. M.S., “**Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**”, dissertação de mestrado UNICAMP, Campinas, 2008.

HEINIMO. J, JUNGINGER. M., **Production and trading of biomass energy – an overview of the global status**. Biomass and Bioenergy, v. 33, p 1310-1320. 2009.

MENDES. F.M.T., MARQUES, A.C.C., MENDONÇA. D.L., **High Surface Area Activated Carbon from Sugar Cane Straw**. Waste Biomass Valor, v. 6, p 433-440, 2015.

NOVA CANA. **A produção da cana-de-açúcar no Brasil (e no mundo)**. São Paulo: NOVA CANA, 2013 Disponível em: <<https://www.novacana.com/cana/producao-cana-de-acucar-brasil-e-mundo>>. Acesso em: 24 maio. 2017.

SANTOS. R,R., “**Análise da viabilidade energética e econômica da produção de etanol em microdestilarias**”, dissertação de mestrado UNIFEI, Itajubá, 2011.

WORLD ENERGY COUNCIL. WEC. **World Energy Resources 2016**. London: WEC, 2016. Disponível em <<https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>>. Acesso em: 25 maio. 2017

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE BLENDAS DE POLI(CAPROLACTONA) E ACETATO DE CELULOSE CONTENDO ÁCIDO ASCÓRBICO

Sthefany Ananda Bruna Almeida Mendes

Universidade Luterana do Brasil, Centro
Universitário Luterano de Manaus.

Manaus – AM

Maria Oneide Silva de Moraes

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química.

Manaus – AM

Tainah Vasconcelos Pessoa

Instituto Federal do Amazonas, Departamento
Acadêmico de Processos Industriais.

Manaus – AM

Taisa Lorene Sampaio Farias

Universidade Luterana do Brasil, Centro
Universitário Luterano de Manaus.

Manaus – AM

Catarina Barbosa Levy

Universidade Luterana do Brasil, Centro
Universitário Luterano de Manaus.

Manaus – AM

Ivanei Ferreira Pinheiro

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

Campinas – SP

Walter Ricardo Brito

Universidade Federal do Amazonas,
Departamento de Química.

Manaus – AM

João de Deus Pereira de Moraes Segundo

Universidade Estadual de Campinas,
Departamento de Engenharia de Manufatura e
Materiais. Campinas - SP

RESUMO: O emprego de materiais poliméricos com finalidades terapêuticas têm sido alvo de diversos estudos, devido às suas potenciais propriedades físico-químicas e a versatilidade destes materiais, que favorecem sua aplicabilidade. Neste estudo, os polímeros Poli(caprolactona) (PCL) e Acetato de Celulose (AC) foram empregados na produção de filmes blendado PCL/AC na proporção de 100:25 contendo Ácido Ascórbico (AA) com concentrações de 0,5 e 1,0 %wt em massa. Os filmes foram produzidos utilizando o método casting em temperatura ambiente. A caracterização superficial por *surface free energy* (SFE) demonstrou que as concentrações do fármaco no filme alteraram a SFE nos filmes. A presença das bandas de absorção IV em 3626 cm^{-1} , 3216 cm^{-1} e $1749,71\text{ cm}^{-1}$ confirmam a formação da blenda PCL/AC e a banda de absorção em $3490,04\text{ cm}^{-1}$ indicam a incorporação do AA na composição dos filmes.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes poliméricos; Blenda PCL/AC; ácido ascórbico.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BLEND FILMS POLY (CAPROLACTONE) AND ACETATE OF CELLULOSE CONTAINING ASCORBIC ACID

ABSTRACT: The use of polymeric materials for therapeutic purposes has been the subject of several studies, due to their potential

physicochemical properties and the versatility of these materials, which favor its applicability. In this study, the poly(caprolactone) (PCL) and cellulose acetate (CA) polymers were used in the production of PCL/CA blended 100:25 film containing Ascorbic Acid (AA) at concentrations of 0.5 and 1.0 wt% by mass. The films were produced using the casting method at room temperature. Surface free surface characterization (SFE) showed that drug concentrations in the film altered SFE in the films. The positions of the vibrational modes at 3626 cm^{-1} and 3216 cm^{-1} confirmed the incorporation of the drug into the composition of the films.

KEYWORDS: Polymeric films; blend PCL/AC; ascorbic acid.

1 | INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais versáteis que apresentam aplicações nas mais diversas áreas de estudo (BIANCHI, 2014). São classificados em orgânicos ou inorgânicos, possuem longas estruturas moleculares, baixas densidades e na sua maioria são extremamente flexíveis (CALLISTER, 2012). Dependendo da propriedade desejada, utilizam-se apenas um tipo de polímero ou polímeros em forma de blenda (mistura mecânica entre dois ou mais polímeros diferentes) (FREITAS & SANTOS, 2015).

O futuro da ciência dos polímeros será baseado em modificações das propriedades químicas e físicas dos polímeros, e em novas combinações de copolímeros com objetivos e componentes que podem liberar uma ampla variedade de agentes bioativos (PILLAI & PANCHAGNULA, 2001; SEGUNDO, 2015).

Com o avanço no conhecimento da tecnologia de materiais, ainda existem desafios a serem vencidos quanto a sofisticação e especialização de materiais (CALLISTER, 2012).

A Poli(caprolactona) (PCL) é um polímero poliésteres alifáticos e possui propriedades interessantes tais como, mecânica, biocompatibilidade e biodegradabilidade (GUARINO et al., 2017). Além disso, é considerado um polímero relativamente hidrofóbico (SEGUNDO, 2015), o que torna-o interessante em misturas com outros polímeros.

O Acetato de celulose (AC) possui aplicações interessantes, possui ésteres orgânicos proveniente da celulose e é considerado um polímero barato, motivo pelo qual o torna bastante utilizado na indústria têxtil (RIBEIRO, 2013).

O objetivo deste trabalho foi produzir filmes blendados de PCL/AC contendo Ácido Ascórbico (AA) e realizar a caracterização química e superficial.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Poli (caprolactona) (PCL-80000 g/mol), Acetato de Celulose (AC-30000 g/

mol) foram fornecidos pela Sigma Aldrich. Clorofórmio (99,8% de pureza) e Acetona (99,8% de pureza) fornecidos pela Biotec. Glicerol (Vetec Química Fina 99,5% de pureza), Etileno-glicol (Biotec - 99,8% de pureza). KBr fornecido pela Crq – Produtos Químicos Eireli (PM = 119,00) para produção de pastilhas de KBr. Ácido Ascórbico (PM = 176,13 g/mol) fornecido pela Synth e água deionizada (condutividade elétrica 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$).

2.2 Preparo dos filmes blendados PCL/AC

O filme blendado PCL/AC foi preparado na proporção de 100:25 em massa (wt%), respectivamente. Primeiramente, deixou-se sob agitação mecânica a mistura dos solventes clorofórmio e acetona na proporção de 1:1 em massa por 15 minutos, em seguida, adicionou-se a PCL conforme a proporção citada anteriormente, e agitou-se por 30 minutos. Posteriormente, acrescentou-se o AC e deixou-se sob agitação mecânica por 90 minutos até total solubilização do polímero. Os filmes de PCL e AC foram preparados similarmente ao filme blendado, exceto a adição do AC para a solução de PCL e vice-versa.

Após o preparo da solução blendada PCL/AC, adicionou-se 0,5% e 1% em massa de AA, em seguida, foi submetido à agitação mecânica em um período de 4h até a dispersão completa do AA.

Posteriormente, os filmes foram preparados pelo método *casting* da seguinte maneira: em atmosfera estabilizada com clorofórmio e acetona, depositou-se uma alíquota de 500 μL das soluções polimérica sobre um substrato de vidro e deixou-se em repouso por um período de 24 h, até total evaporação dos solventes.

2.3 Equipamentos e Caracterizações

Utilizou-se água deionizada no teste de molhabilidade. Pipetou-se 10 μL do solvente sobre a superfície dos filmes, à temperatura ambiente e observou-se o comportamento da gota do solvente num período de 120 s utilizando um microscópio digital (DINO – Lite plus, resolução de 1000x). As medidas dos ângulos de contato (θ) foram obtidos mediante ao uso do diretório LB-ADSA do *software* processador de imagem imageJ.

A Energia de Superfície Livre, do inglês *Surface Free Energy* (SFE) dos filmes de PCL, AC, PCL/AC, PCL/AC + AA 0,5%wt, PCL/AC + AA 1,0%wt foram obtidas conforme o método proposto na literatura (VICENTE, ANDRÉ & FERREIRA, 2012). Água deionizada, glicerol e etilenoglicol foram utilizados como solventes e os ângulos de contato foram obtidos utilizando a mesma metodologia citada anteriormente. Os valores dos ângulos de contato foram inseridos na equação (1):

$$\frac{\gamma_L(1+\cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^P} \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d}$$

Equação (1)

Onde:

$\gamma_L = \text{SFE}$ do solvente conhecido dado em (mN.m⁻¹).

Tal que,

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^P \quad \text{Equação (2)}$$

e

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^P \quad \text{Equação (3)}$$

Na equação (2) γ_L^d e γ_L^P são as contribuições dispersiva e polar da SFE do solvente utilizado, enquanto γ_S^d e γ_S^P são as contribuições dispersiva e polar da SFE do filme (γ_S) dado em (mN.m⁻¹). A relação linear entre os termos das variáveis dependente e independente da equação (1) permite relacionar as contribuições dispersiva e polar da SFE do filme da equação (3).

A análise química dos filmes de PCL, AC, PCL/AC, PCL/AC + AA 0,5%wt, PCL/AC + AA 1,0%wt foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR (Thermo Scientific - NICOLET iS10) na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Na preparação das amostras utilizou-se pastilhas de brometo de potássio (KBr).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo de molhabilidade realizado pela medição de ângulo de contato permitiu avaliar a hidrofiliicidade dos filmes utilizando água. A Figura 1 mostra as imagens das gotas de água nos filmes de PCL, AC, PCL/AC, PCL/AC + 0,5%wt AA e PCL/AC + 1%wt AA. A Tabela 1 apresenta os valores dos ângulos de contato das gotas de água, etilenoglicol e glicerol. As medidas dos ângulos de contato mostraram que para os filmes de PCL, o valor foi de 80,34°; AC foi de 60,34° e PCL/AC foi de 87,89°. A adição do AC aumento o valor do ângulo de contato do filme PCL/AC, enquanto que a adição do AA mostra-se influenciar nos valores do ângulo de contato que foram 63,11° e 76,03° para as concentrações de 0,5 e 1,0%wt de AA, respectivamente.

A diminuição nos valores dos ângulos de contato mostra a presença do AA nos filmes, além disso, pode estar relacionado com a boa dispersão do AA no filme blendado. Entretanto, técnicas complementares são necessárias para constatar tal dispersão.

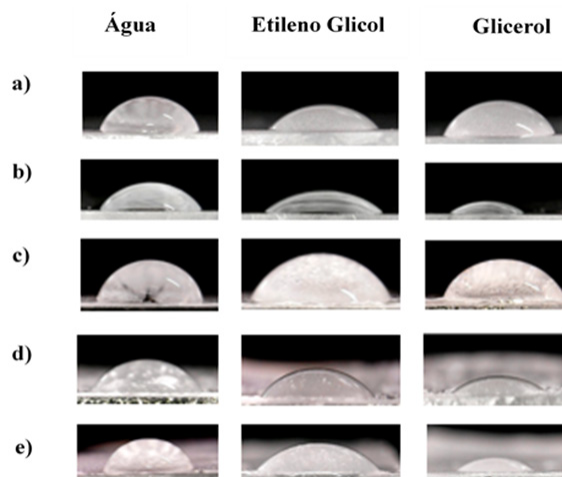


Figura 1. Imagens da gota de água, etilenoglicol e glicerol sobre os filmes de (a) PCL, (b) AC, (c) PCL/AC, (d) PCL/AC + 0,5%wt AA e (e) PCL/AC + 1%wt AA.

Ângulo de Contato θ			
Filmes	Água	Etileno Glicol	Glicerol
PCL	80,34°	50,01°	62°
AC	60,54°	41,30°	47,93°
PCL/AC	87,89°	58,09°	67,3°
PCL/AC+0,5%wtAA	63,11°	49,71°	33,43°
PCL/AC +1%wtAA	76,03°	30,27°	54,83°

Tabela 1. Valores dos ângulos de contato dos diferentes filmes com diferentes solventes.

Os valores dos ângulos de contato mostrados na Tabela 1 foram acrescentados na equação (1), além disso, as contribuições dispersiva e polar da SFE dos solventes foram extraídos da literatura (VICENTE, ANDRÉ & FERREIRA, 2012) e adicionados também na equação (1).

Os valores das contribuições dispersiva e polar da SFE dos filmes (ver equação (2)) de PCL, AC, PCL/AC, PCL/AC + 0,5%wt AA e PCL/AC + 1%wt AA foram obtidos pela relação linear das variáveis dependentes e independentes da equação (1). Os valores estão mostrados na Figura 2.

A adição do fármaco de 0,5% e 1% wt AA no filme PCL/AC manteve o comportamento superficial hidrofílico e apresentou redução nas medidas de ângulo de contato para todos os solventes devido ao aumento de interações moleculares de domínio OH presentes nas moléculas de AC e AA. Além disso, é possível notar a influência da presença do AA que permitiu o aumento gradativo da SFE, o que torna mais evidente a presença do fármaco. Apesar disso, é importante ressaltar que houve uma leve alteração de comportamento superficial da gota de água com a blenda contendo AA 1% wt, que pode ser explicado pela influência do caráter hidrofóbico da

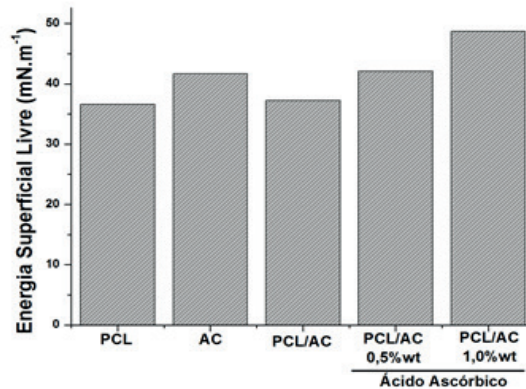


Figura 2. Gráfico da SFE dos filmes de PCL, AC, PCL/AC e PCL/AC com diferentes concentrações de AA.

A Figura 3 apresenta os espectros de absorção IV dos filmes de PCL, AC, PCL/AC, PCL/AC + 0,5%wt AA e PCL/AC + 1%wt AA. A Tabela 2 e 3 mostram as posições dos modos vibracionais característicos da PCL (DA PAZ *et al.*, 2016; ABDELZAREK *et al.*, 2016) e do AC (MEIRELLES, 2007). Os valores das bandas de absorção estão conforme a literatura.

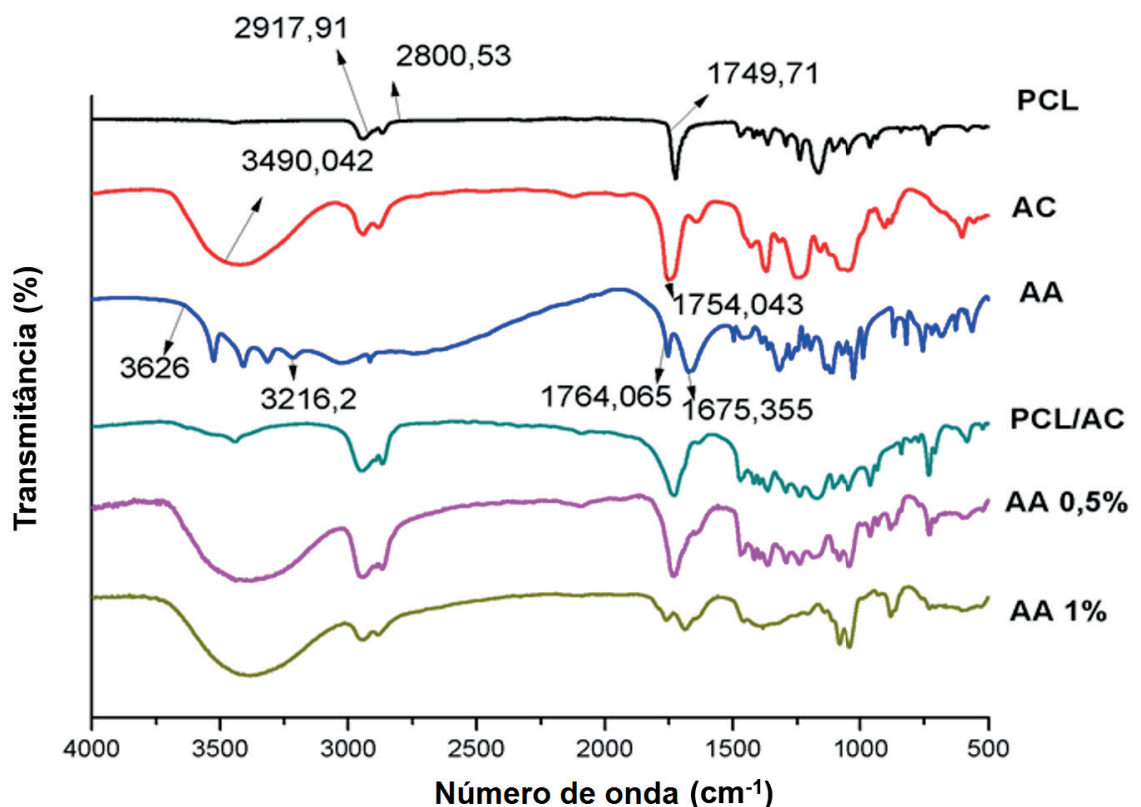


Figura 3. Espectro de FTIR do PCL, AC, PCL/AC e PCL/AC com diferentes concentrações de AA.

Descrição da Vibração	Posição das bandas (cm ⁻¹)	Posição das bandas (cm ⁻¹)
	Abdelzarek <i>et al.</i> (2016).	Neste trabalho
Estiramento CH ₂	2942; 2862	2942,13 e 2862,01
Deformação axial assimétrica e simétrica C-H	2918; 2800	2917,91 e 2800,53
Deformação angular CH (CH ₂)	1750 e 1500	1749,71 e 1500,05
Estiramento C=O	1726	1725,49
Curvatura CH ₂	1473; 1397; 1361	1473,96; 1397,57 e 1360,31
Estiramento C-C	1290	1289,51
Estiramento C-O-C	1233; 1107; 1042	1233,61; 1106,92 e 1041,71
Estiramento C-O	1160	1160,95

Tabela 2. Principais modos vibracionais característicos do PCL.

Descrição da vibração	Posição das bandas (cm ⁻¹)	Posição das bandas (cm ⁻¹)
	Meirelles (2007)	Neste trabalho
Estiramento O-H celulósico	3490	3490,04
Estiramento assimétrico CH ₃	2960	2960,19
Estiramento simétrico CH ₃	2880	2880,16
Estiramento de carbonila de éster	1754	1754,04
Deformação da água	1634	1634,37
Deformação assimétrica CH ₂	1429	1429,47
Deformação assimétrica CH ₃	1370	1370,65
Deformação CH ₂	1321	1321
Estiramento C-O de acetato	1240	1240
Estiramento C-O	1157; 1120 e 1052	1157,08; 1120,43 e 1052,46
Deformação externa (oscilação) CH ₂	909	909,27
C-O dos grupos acetilas	606	606,02

Tabela 3. Principais modos vibracionais característicos do acetato de celulose.

As bandas de absorção características da deformação axial das ligações O-H estão presentes em torno de 3626 e 3216,2 cm⁻¹ do espectro de absorção IV para

AA (Figura 3) e vão de encontro ao proposto na literatura (DAMASCENO JUNIOR, 2017). O estudo de Damasceno Junior (2017) dispõe que as bandas de absorção mais agudas que ocorrem na faixa de 3650,10 e 3584,05 cm^{-1} são atribuídas aos grupos hidroxilas livres. As bandas de absorção que ocorrem na região entre 3650,10 e 3584,05 cm^{-1} são características das interações intermoleculares de grupos OH que formam ligação de hidrogênio. Ainda para Damasceno Junior (2017) as regiões de menores números de onda do espectro IV para AA em 1277,12 cm^{-1} e 1046,19 cm^{-1} são conferidas às vibrações de deformação axial de C-O de álcoois e nas regiões de 990,26 cm^{-1} e 1027,39 cm^{-1} correspondem as vibrações de deformação angular de O-H.

Os espectros de absorção IV obtidos para as amostras dos filmes blindados PCL/AC com e sem AA apresentaram modos vibracionais característicos dos materiais poliméricos de partida e do AA. As bandas de absorção IV relevantes para caracterização dos polímeros ocorreram em 3490,04 cm^{-1} atribuída ao estiramento do OH celulósico do AC; em 3626 cm^{-1} e 3216,2 cm^{-1} atribuída a presença da deformação axial das ligações O-H do AA e em 2917,91 cm^{-1} e 2800,53 cm^{-1} conferidas à deformação axial assimétrica e simétrica de C-H do grupo CH_2 da PCL.

Comparando o espectro de absorção do filme PCL/AC + 0,5%wt AA (curva rosa) e o espectro de absorção do filme PCL/AC + 1%wt AA (curva marrom) observa-se a presença e ausência de bandas de absorção indicando a incorporação do AA dentro da matriz do polímero blenda. Observa-se, também, que o aumento da intensidade da transmitância em 3490,04 cm^{-1} atribuída ao estiramento do OH está relacionado com o aumento da presença de AA indicando a influência da concentração do AA no filme blenda, além de apresenta uma boa compatibilidade entre PCL e AC.

CONCLUSÃO

Foi preparado filme de PCL/AC na proporção de 100:25 em massa. Os estudos de molhabilidade e o valores de SFE do Filme mostraram que houve mudanças superficiais quando comparado com os filmes de base, PCL e AC, respectivamente. A adição do AA no filme blendado influenciou nas medidas dos ângulos de contato e SFE, estas mudanças acusam a presença do AA no filme blendado. A composição química dos filmes blendados sem e com AA foram confirmados, e conseqüentemente, a incorporação do fármaco foi confirmada.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são para Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), Centro Universitário Luterano de Manaus (CEULM/ULBRA) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- ABDELREK, E.M. HEZMA, A.M., EL-KHODARY, A. ELZAYAT, A.M. **Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend.** Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences, v. 3, 2016.
- BIANCHI, R. L. **Avaliação da incorporação e liberação de fármacos em materiais híbridos ureasil-poliéter.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp. Araraquara, 2014.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**, 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- DAMASCENO JUNIOR, E. **Avaliação da liberação do ácido ascórbico em comprimidos de liberação prolongada através de teste de dissolução in vitro.** Instituto de Química, Universidade Federal do rio Grande do Norte, 2017.
- DA PAZ, R.A.; ARAÚJO, E.M.; LEITE, A.M.D.; ROSA, M.F. **Obtenção e caracterização de microcompósitos de policaprolactona com nanocelulose.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, RN, 2016
- FREITAS, S. B.; SANTOS, B.S. **Novos filmes biodegradáveis para uso como veiculadores de fármacos.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- GUARINO, V.; CRUZ-MAYA, L.; ALTOBELLI, R.; ABDUL KHODIR, W. K.; AMBROSIO, L.; ALVAREZ PÉREZ, M. A.; FLORES, A. A. **Electrospun polycaprolactone nanofibres decorated by drug loaded chitosan nano-reservoirs for antibacterial treatments.** Nanotechnology. v.28, n.50, p.505103, 2017.
- MEIRELES, C. da S. **Síntese de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- PILLAI, O.; PANCHAGNULA, R. **Polymers in drug delivery**, Current Opinion in Chemical Biology, London, v. 5, 2001.
- RIBEIRO, E. A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração.** 2013. 79p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. MINAS GERAIS.
- SEGUNDO, J. D. P. M. **Influência da adição de surfactantes em fibras altamente alinhadas de poli(caprolactona) obtidas por eletrofiliação.** 2015, 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP/SP. SÃO PAULO.
- VICENTE, C.M.S; ANDRÉ, P.S.; FERREIRA, R.A.S. **Simple measurement of surface free energy using a web cam.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 3, 2012.

SÍNTESE DA ESTRUTURA PEROVSKITA DE TITANATO DE CÁLCIO E COBRE EM BAIXA TEMPERATURA PELO MÉTODO SOL-GEL

Eliane Kujat Fischer

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: fischerkeliane@gmail.com

Vinicius Moreira Alves

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: viniciusalves956@gmail.com.

Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP. E-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP. E-mail: zaghete@iq.unesp.br

Graciele Vieira Barbosa

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: grace.navi.21@gmail.com

Cintia Hisano

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: cintiahisano@yahoo.com.br

Silvanice Lopes dos Santos

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
Instituto de Química.

Campo Grande – MS. E-mail: silvanicelopes@gmail.com

Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
Instituto de Química.

Campo Grande – MS. E-mail: lincoln.oliveira@ufms.br

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: albecava@gmail.com

RESUMO: O titanato de cálcio e cobre é um dos materiais dielétricos com mais alta permissividade elétrica dentre todos os materiais desenvolvidos, tornando-o promissor para aplicações em uma série de dispositivos eletroeletrônicos. Além disso, este material ainda possui uma grande vantagem sobre os demais, é menos danoso ao meio ambiente, pois não contém metais pesados como chumbo, bismuto, bário ou estrôncio em sua composição, muito comuns na grande totalidade dos materiais ferroelétricos, piezoelétricos e dielétricos em geral, que apresentam propriedades comparáveis ao do titanato de cálcio e cálcio. Entretanto, a grande permissividade elétrica deste material depende da predominância da fase ortorrômbica com cristalinidade adequada, o que só pode ser conseguida tratando o material em altas temperaturas, em geral, acima de 1000°C, quando o método de síntese

é baseado em processos convencionais de mistura de óxidos e reação de estado sólido. Assim, neste trabalho, buscamos demonstrar o uso da metodologia Sol-Gel para a obtenção de um precursor gel e como a profusão de fases intermediárias tende a se estabelecer no material. Isto ocorre porque mesmo na etapa inicial de hidrólise da mistura de cátions, as diferentes características físico-químicas dos precursores hidroxilados de cálcio, cobre e titânio, fazem com que a etapa de secagem do gel ocorra de maneira diferenciada para cada componente. Foi proposto então o uso de complexantes, ajuste de pH e sequência diferenciada de adição dos precursores para contornar estas dificuldades e permitir a obtenção de um gel altamente homogêneo, que foi posteriormente tratado termicamente.

PALAVRAS-CHAVE: Perovskita, CCT, Cerâmica dielétrica, Método Sol-Gel.

SYNTHESIS OF THE PEROVSKITE STRUCTURE OF CALCIUM AND COPPER TITANATE AT LOW TEMPERATURE BY THE SOL-GEL METHOD

ABSTRACT: Calcium and copper titanate is one of the dielectric materials with the highest electrical permittiveness among all the materials developed, making it promising for applications in a series of electro-electronic devices. Moreover, this material still has a great advantage over the others, it is less harmful to the environment, since it does not contain heavy metals such as lead, bismuth, barium or strontium in its composition, very common in all ferroelectric, piezoelectric and dielectrics in general, which exhibit properties comparable to that of calcium and calcium titanate. However, the high electrical permittiveness of this material depends on the predominance of the orthorhombic phase with adequate crystallinity, which can only be achieved by treating the material at high temperatures, generally above 1000 °C, when the synthesis method is based on conventional mixing processes oxides and solid state reaction. Thus, in this work, we seek to demonstrate the use of the Sol-Gel methodology to obtain a precursor gel and how the profusion of intermediate phases tends to settle in the material. This is because even in the initial stage of hydrolysis of the cation mixture, the different physico-chemical characteristics of the hydroxylated precursors of calcium, copper and titanium, make the gel drying step different for each component. It was proposed the use of complexants, pH adjustment and differentiated addition sequence of precursors to overcome these difficulties and to obtain a highly homogeneous gel, which was subsequently heat treated.

KEYWORDS: Perovskite, CCT, Dielectric Ceramics, Sol-Gel Method.

1 | INTRODUÇÃO

As propriedades avançadas dos materiais dielétricos começaram a ser investigadas com a descoberta da piezoeletricidade no mineral titanato de cálcio, um mineral raro na natureza, mas de composição bem simples CaTiO_3 , denominado de Perovskita e com fórmula geral ABO_3 , onde A é um cátion grande com baixo estado

de oxidação e B é um cátion pequeno com alto estado de oxidação. É uma classe de material com propriedades dielétricas úteis para fabricação de componentes eletrônicos devido à presença de um dipolo elétrico permanente quando a estrutura é distorcida (COHEN et al., 1992; RAMÍREZ et al., 2009; NURAJE & SU, 2013).

Este fenômeno ocorre para uma série de combinação de cátions A^{+2} e B^{+4} , o qual pode ser calculado para a formulação de novas composições (COEY et al., 1999). Assim, a distorção da estrutura, responsável pela perda de sua simetria e ganho de dipolo permanente, é tolerável e ocorre porque os cátions A^{+2} pouco polarizáveis possuem poder de distorção sobre os octaedros BO_3^{-2} , deslocando o átomo central B^{+4} em direção a um dos vértices (Figura 1). O alinhamento da estrutura é função da orientação do campo elétrico, forçando sempre o cátion central a se mover para o polo negativo do campo elétrico aplicado (ABDELAL et al., 2012; LONGO et al., 2009).

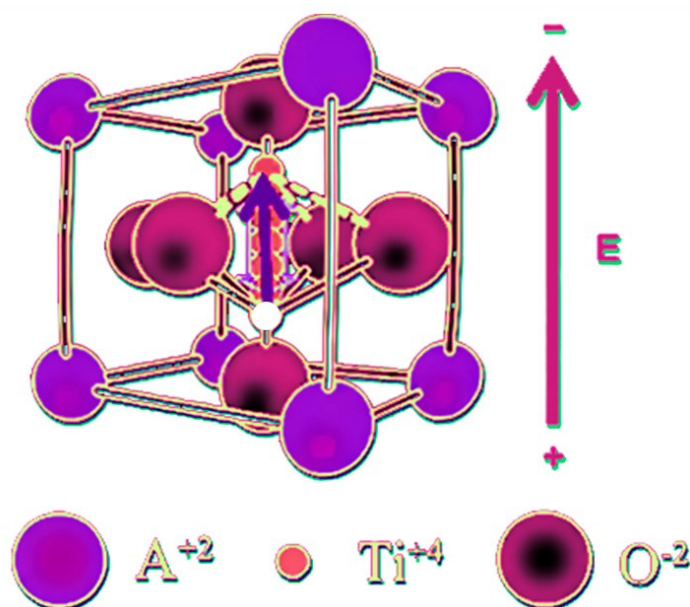


Figura 1: Estrutura Perovskita $ATiO_3$ de um dielétrico (em temperaturas abaixo de T_c), quando submetida a um campo elétrico externo.

Dependendo do fator de tolerância e outras características estruturais, os materiais ferroelétricos podem exibir diferentes temperaturas em que ocorrem as distorções e a formação do dipolo permanente. Para o titanato de cálcio, por exemplo, esta temperatura está em torno de 130°C , mas outros materiais só adquirem o dipolo permanente em temperaturas muito abaixo de zero (LAZAREVIC et al., 2009; HIRATSUKA et al., 1995).

Entretanto, se a temperatura de operação do material se distancia muito da temperatura de formação do dipolo permanente (acima ou abaixo) suas propriedades se deterioram. Por este motivo, novas composições são constantemente investigadas para tornar os materiais operacionais em uma faixa maior de temperatura (SIMÕES et al., 2008; RAMÍREZ et al., 2009).

Uma destas composições é o titanato de cobre e cálcio, onde os cátions de Ca^{+2} e Cu^{+2} ocupam o sítio A da estrutura em uma razão molar de $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$, respectivamente, gerando uma composição representada por $(\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Cu}_{\frac{3}{4}})\text{TiO}_3$. Apesar de ser uma estrutura muito similar a do titanato de cálcio CaTiO_3 , ela apresenta propriedades dielétricas muitíssimo superiores e, mesmo que o dipolo permanente surja somente abaixo de -70°C , suas propriedades não desaparecem até 130°C , coincidentemente, similar a temperatura de formação do dipolo na cerâmica de titanato de cálcio (WASER, 1999; COCKAYNE & BURTON, 2000; DIXIT et al., 2007).

Estas propriedades dielétricas são *única* e exclusiva para a proporção de cátions A de $\frac{1}{4}$ mol de Ca^{+2} para $\frac{3}{4}$ mol de Cu^{+2} , que acabam por gerar uma alternância de distorções associadas a diferenças de seus raios iônicos, tendo o cátion Ca^{+2} raio de $1,34 \text{ \AA}$ e o cátion Cu^{+2} , raio de $0,73 \text{ \AA}$ (SHANNON, 1976). Qualquer outra proporção e a estrutura se desagrega em uma mistura de fases de titanato de cálcio CaTiO_3 e titanato de cobre e cálcio $\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Cu}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$. Entretanto, mesmo apresentando alguma desagregação de fases, muitas aplicações são relatadas, como varistores de tensão em circuitos elétricos (CHI et al., 2014; RAMÍREZ et al., 2009; ANGI et al., 2014).

A obtenção do titanato de cobre e cálcio é difícil do ponto de vista da homogeneidade de fases intermediárias, pois mesmo que à escala macroscópica o material tenha as proporções molares requeridas para obtenção da fase $\text{Ca}_{\frac{1}{4}}\text{Cu}_{\frac{3}{4}}\text{TiO}_3$, ou seja $\frac{1}{4}$ mol de Ca^{+2} , $\frac{3}{4}$ mol de Cu^{+2} e 1 mol de Ti^{+4} , a cristalização da fase Perovskita é a que possui maior barreira energética de formação entre as diversas possibilidades de formação de fases intermediárias, como o carbonato de cálcio CaCO_3 , estável termicamente até 900°C e a tenorita CuO , com difusividade muito reduzida abaixo de 1000°C (LI et al., 1996; HOLLIDAY & STANISHEVSKY, 2004; LIDE, 2007).

Por isso, o processo de síntese deste tipo de material requer abordagens mais específicas, devido à estabilidade destes intermediários, pois se o precursor for calcinado em faixas intermediárias de temperatura ocorre sinterização de partículas, fechamento de poros e crescimento cristalino, o que faz com que as fases se cristalizem individualmente em larga escala e inviabilizem a obtenção da fase desejada (WEAST, 1981; COLPINI, 2005).

Deste modo, abordagens químicas de síntese, principalmente através do Método Sol-Gel, são preferidas frente a inúmeras outras, como mistura convencional de óxidos, mecanoquímica ou técnicas sofisticadas usando reatores e equipamentos de alta tecnologia. O método Sol-Gel é preferível mesmo a outros processos químicos que possuem maior carga orgânica. Isto porque, quanto mais orgânicos houver no precursor inicial, maior quantidade de carbonato de cálcio (WEAST, 1981; ARLT et al., 1985; ARIMA et al., 1996).

Para obtenção de materiais a base de titanatos, a utilização de reagentes especiais são requeridos, sendo o mais aplicável neste caso, o tetraisopropóxido de titânio IV $\text{Ti}(\text{OCHCH}_3)_4$. Utilizando alcóxidos de titânio, o subproduto da hidrólise será um álcool volátil que pode ser eliminado através de aquecimento em estufa.

Entretanto, a rota de síntese deve incluir a troca do ligante inicial em meio alcoólico, antes da inserção de água e componentes aquossolúveis ao sistema, o que é feito geralmente utilizando ácido acético como ligante substituinte e diluição do sistema Sol com álcool de cadeia curta, geralmente etanol. Durante a hidrólise do alcóxido de titânio em presença de água, os grupos alcóxidos do precursor de titânio são substituídos sequencialmente por grupos hidroxila provenientes da água adicionada para hidrólise (BRINKER & SCHERER, 1990; VALENTE et al., 2005).

Nas cerâmicas com estrutura Perovskita, os cátions A^{+2} são aquossolúveis, exigindo uma esfera de hidratação para sua estabilização em solução. Isto faz com que a estrutura tridimensional do gel de oxi-hidróxido de titânio em rede possui grandes espaços internos preenchidos com uma mistura de *íons e contra íons* hidratados (WEAST, 1981; LIDE, 2007).

Após a gelificação, os compostos voláteis são facilmente eliminados por secagem a 150°C por 24 horas, provocando a contração volumétrica do gel e dificultando a eliminação dos compostos menos voláteis. Por outro lado, os metais alcalinos terrosos e muitos dos metais de transição com baixo estado de oxidação são menos polarizáveis e se tornam muito estáveis na forma de sais e ou cátions hidratados, como o carbonato no carbonato hemibásico de cobre II (220°C), o acetato no acetato de cobre II (240°C), o nitrato no nitrato tribásico de cobre II (400°C), o hidróxido no hidróxido de cálcio (580°C) e o carbonato no carbonato de cálcio (900°C) (NASSAR et al., 2002; HOLLIDAY & STANISHEVSKY, 2004; DIXIT et al., 2007; LIDE, 2007; GU et al., 2012).

Para obtenção de materiais nanoparticulados, etapas de trituração em almofariz devem ser executadas para a quebra dos aglomerados iniciais formados ainda em baixas temperaturas, antes que a etapa de tratamento térmico provoque a extensa sinterização de partículas e o estabelecimento de fases refratárias em larga escala. A temperatura de tratamento térmico influencia significativamente no processo de cristalização e morfologia final do material, incluindo na estabilidade de fases segregadas, pois a contínua elevação da temperatura durante o tratamento térmico levará a decomposição sequencial destes intermediários (HIRATSUKA, 1995; LIDE, 2007; XU et al., 2015; HAN et al., 2016).

Por isso, o objetivo deste trabalho foi investigar a preparação de titanato de cálcio e cobre pelo Método Sol-Gel, seguido de tratamento térmico, objetivando entender o mecanismo de formação e transição de fases ao longo da temperatura de calcinação.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O titanato de cálcio e cobre foi sintetizado pelo método Sol-Gel preparando-se inicialmente uma solução de complexo de acetato de cálcio e cobre acidificada com ácido nítrico em meio alcoólico. Esta solução foi adicionada a solução de complexo

de acetato de titânio proveniente da reação prévia de isopropóxido de titânio e ácido acético glacial e diluição com etanol. A relação molar de acetato complexo para metais foi de 4 : 1. Esta mistura estrou em hidrólise e foi gelificada por 72 horas em temperatura ambiente, depois o gel foi seco a 100°C, triturado e calcinado de 500 a 850°C por 4 h.

O xerogel foi caracterizado através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010. O volume e distribuição de tamanho de poros foram calculados pelo método BJH, enquanto a área específica foi calculada pelo método BET. Também foi caracterizado por análise térmica em equipamentos da TA Instruments, módulo TGA-Q50 (TG/DTG) e módulo DSC-Q20 (DSC), ambos com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de ar sintético seco.

O xerogel e as amostras calcinadas foram caracterizadas por difratometria de raios-x em um equipamento da marca Siemens, modelo D5005, utilizando radiação K-α de Cu filtrada com ferro e modo de varredura teta/2-teta e passo de 0,02 °(2θ) em um goniômetro vertical. Os padrões de difração obtidos foram analisados por comparação com o banco de dados de difração JCPDS, versão 2003 e as estruturas cristalinas das fases identificadas coletadas do banco de dados de estruturas cristalinas ICSD (2003), para execução do refinamento pelo Método de Rietveld (1969).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2.a pode ser observada a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K e curva de distribuição de tamanho de poros BJH para o xerogel obtido a 100°C por 24 horas. Pode ser observado que ocorre adsorção em todo o intervalo de pressões relativas, o que está pertinente à presença de poros de reduzido diâmetro coexistindo com mesoporos e macroporos, como visualizado pela distribuição BJH (Figura 2.b).

O padrão de difração é mostrado na Figura 3 na forma de gráfico de Rietveld, comparando os difratogramas observado, calculado e residual. Há duas fases cristalinas, gehardtita, de composição $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ e sistema ortorrômbico, com grupo espacial P212121 (JCPDS 84-599) e anatase TiO_2 , de sistema tetragonal, com grupo espacial I41/Amd (JCPDS 21-1272).

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de análise térmica, com todos os eventos com caráter endotérmico. As duas primeiras perdas de massa (I e II) ocorrem próximas a 100°C, associadas à volatilização de compostos voláteis do processo de síntese, como o etanol e a água de hidratação dos íons e contra íons do sistema. A perda de massa III ocorre entre 210 e 320°C, relaciona-se a decomposição de nitratos e acetatos de cálcio e cobre.

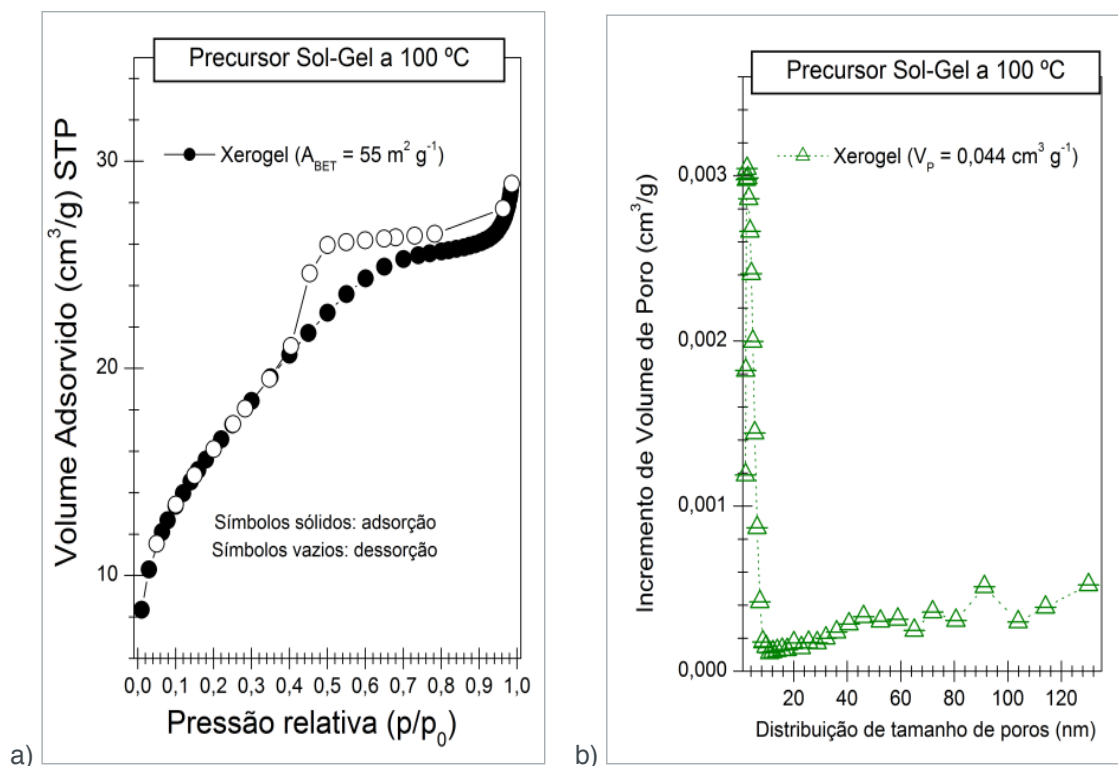


Figura 2. Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77K (a) curva de distribuição de tamanho do poros BJH (b) para o xerogel obtido a 100°C por 24 horas.

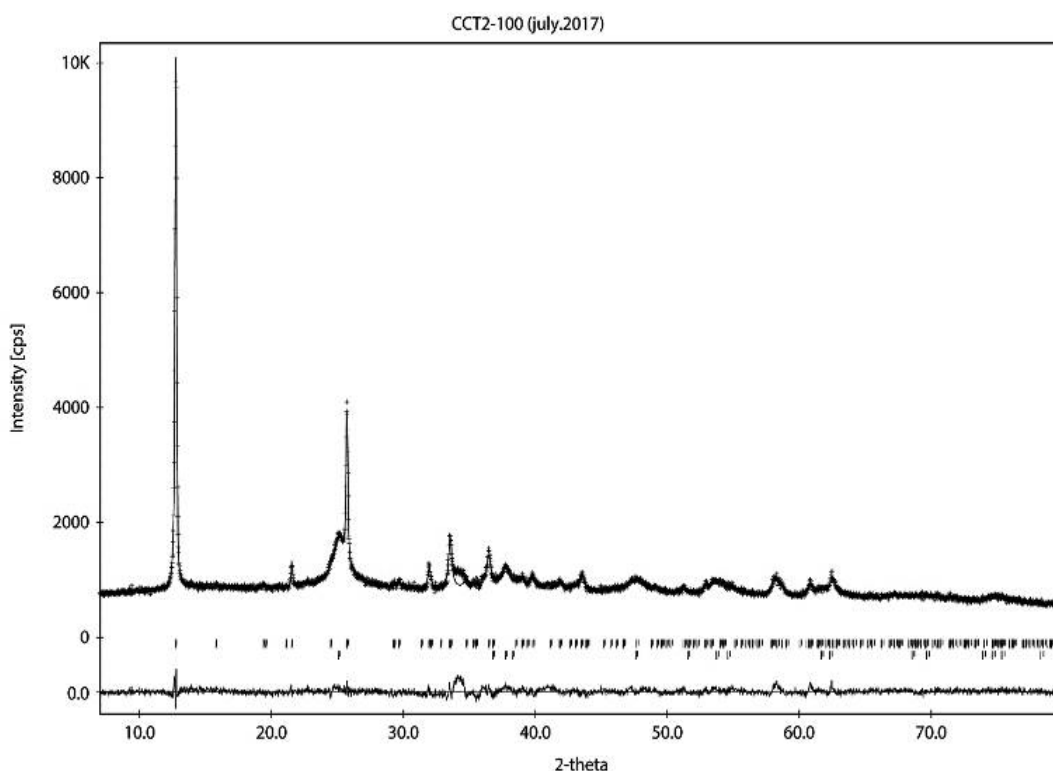


Figura 3: Gráfico de Rietveld para o precursor xerogel de titanato de cálcio e cobre.

A última perda de massa (IV) entre 320 e 420°C está relacionada ao processo de eliminação de resíduos orgânicos, principalmente de acetatos residuais e possui sobreposição com a última etapa, com caráter exclusivamente cinético, que ocorre

até 800°C, associada à eliminação de resíduos aprisionados na rede cristalina do material cerâmico. Na Tabela 1 são apresentados todos os valores de perda de massa nas curvas TG e DSC, com os respectivos intervalos de temperatura e as temperaturas de máxima perda, coletadas das curvas DTG.

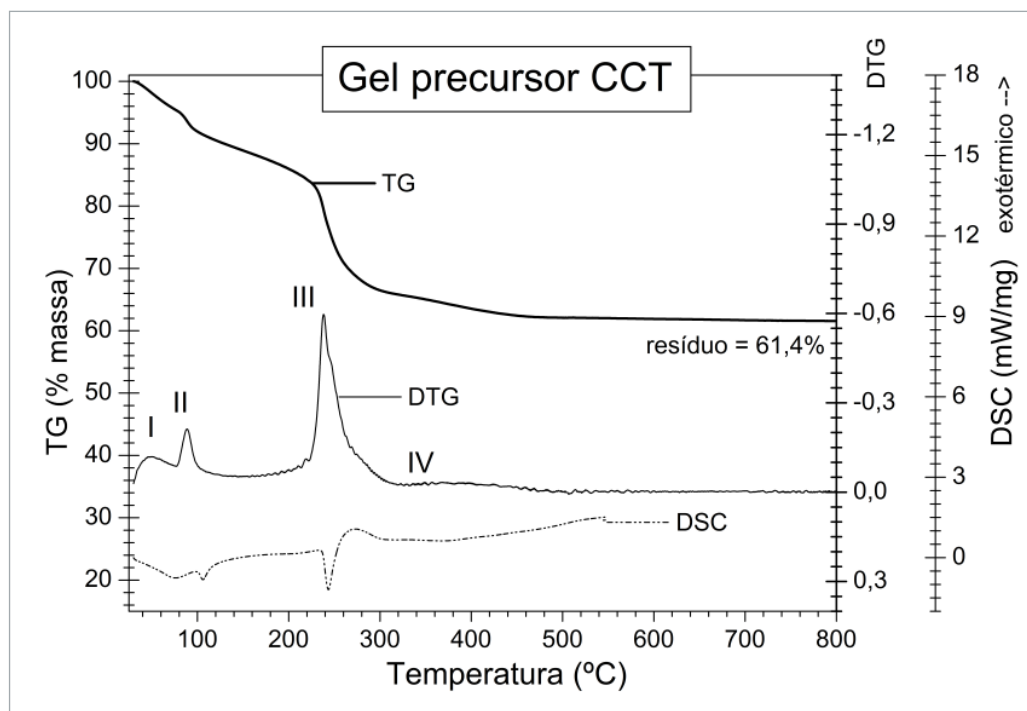


Figura 4. Análise Térmica (TG/DTG/DSC) do gel seco e triturado de titanato de cálcio e cobre.

Etapa	Evento	Gel precursor de CCT	
		TG	DSC
I	Volatilização etanol	16,6 %	30 a 150°C (endotérmico)
II	Evaporação de água	4,5 %	75 a 130°C (endotérmico)
III	Decomposição de nitratos metálicos	13,1 %	210 a 320°C (endotérmico)
IV	Decomposição de resíduos orgânicos	3,7 %	320 a 420°C (endotérmico)
V	Eliminação de resíduos na rede	0,7 %	-
Calcinado Final		61,4 %	

Tabela 1. Perdas de massa e caráter energético observados na análise térmica do gel precursor de CCT nas duas rotas investigadas.

A imagem do gel precursor xerogel seco a 100°C e triturado é mostrado na Figura 5.a, a qual apresenta uma coloração verde característica do cátion de cobre hidroxilado. Após a calcinação a 500°C (Figura 5.b), a coloração se torna levemente marrom, resultado da cor típica da mistura de partículas de óxido de cobre preto com óxidos brancos de titânio e cálcio (LIDE, 2007). Esta coloração da amostra calcinada persiste até 850°C e também é característica da fase Perovskita de titanato de cálcio e cobre.

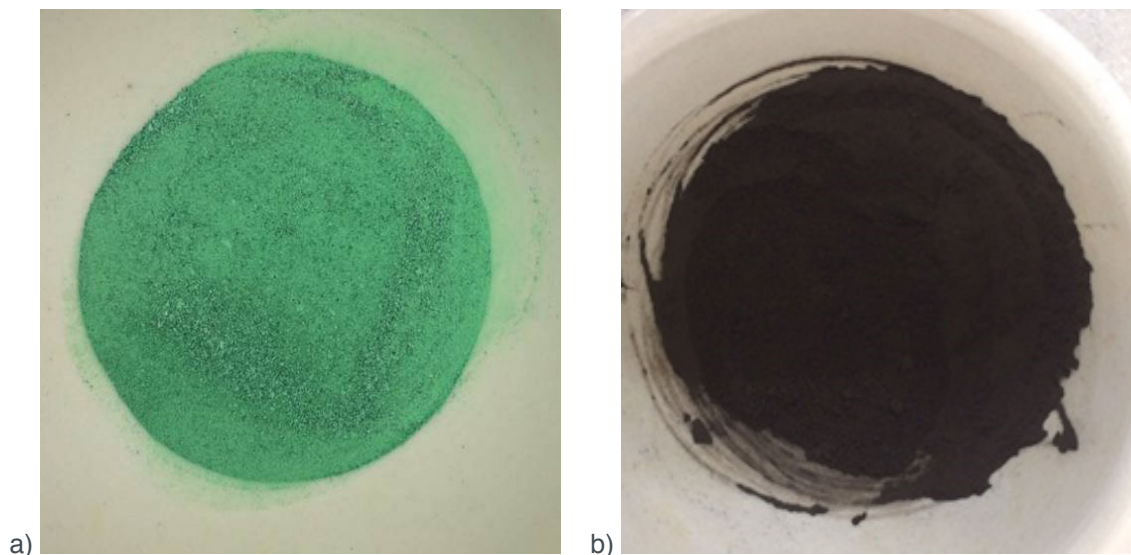
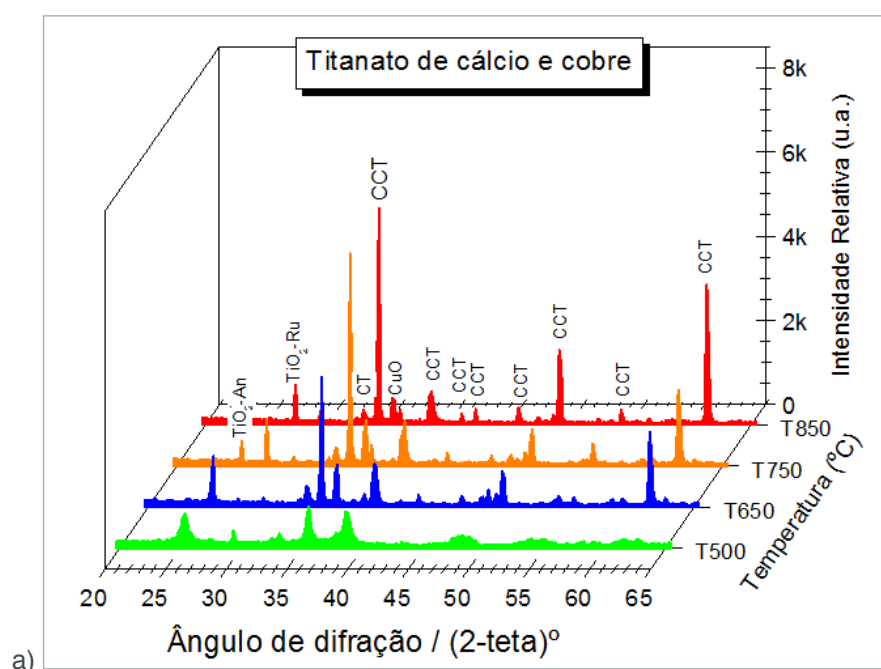


Figura 5. Imagem do xerogel precursor obtido a 100°C e triturado (a) e após a primeira etapa de calcinação a 500°C por 4 horas e novamente triturado (b).

A análise dos padrões de difração para as amostras calcinadas a 500, 650, 750 e 850°C por 4 horas, com identificação de fases e refinamento pelo método de Rietveld (Figura 6.a), mostrou que a decomposição dos sais de nitrato de cálcio e cobre hidratados contribuem para a formação das fases calcita e tenorita, o que prejudica a formação da fase Perovskita em baixas temperaturas.

Após conseguintes tratamentos térmicos, ocorre a conversão da fase anatase em fase rutilo e também há a incorporação de cálcio originado da decomposição da calcita e, ainda que incertamente, o cobre da tenorita. Todo esse processo tem como resultado uma mistura de fases de titanato de cálcio e titanato de cálcio e cobre, com resíduos das fases inicialmente cristalizadas, como mostrado no gráfico de análise quantitativa de fase da Figura 6.b.



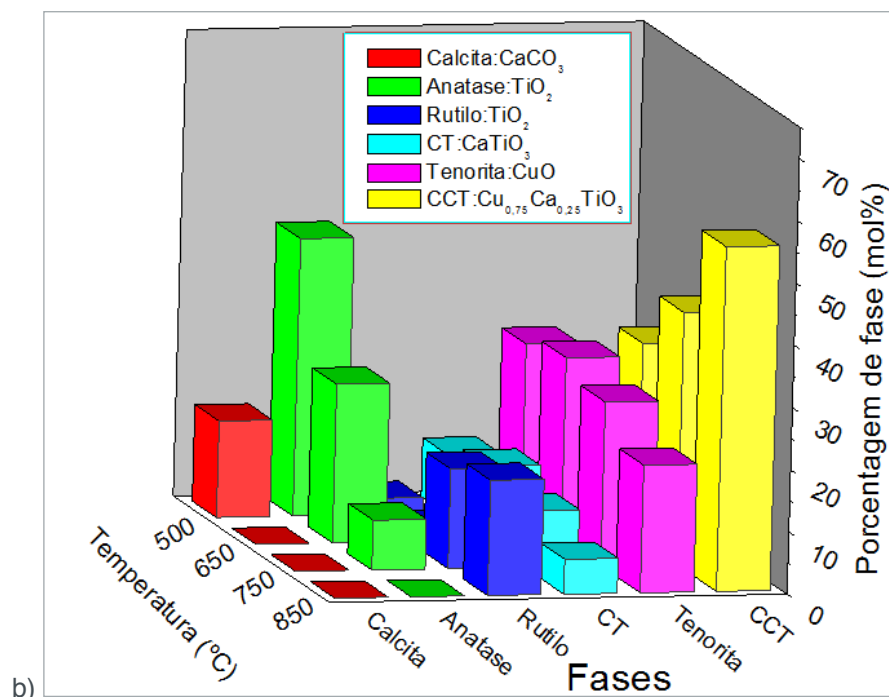


Figura 6. Padrões de difração de raios-X para o precursor xerogel calcinado a 500°C, 650°C, 750°C e 850°C por 4 horas (a) análise quantitativa de fases obtida pelo Método de Rietveld (b)

Em 650°C, a fase anatase TiO₂ sofre transição para rutilo de mesma composição TiO₂, mas mais refratária, mas parece que ambas são incorporadas pelas outras fases para formação da fase Perovskita. A calcita CaCO₃, apesar de estável até 900°C quando isolada, é consumida rapidamente para formação de titanato de cálcio CaTiO₃. Fica evidente, que a fase tenorita CuO é a fase limitante da reação de formação de fase Perovskita.

4 | CONCLUSÕES

O método Sol-Gel é capaz de gerar um precursor altamente reativo inicialmente, mas as barreiras energéticas favoráveis para fases intermediárias levam a dificuldades de obtenção da fase de titanato de cálcio e cobre. Estes aspectos, agora bem compreendidos, podem permitir a formulação de abordagens experimentais mais eficientes para a homogeneização de intermediários e impedir que a fase tenorita CuO se estabeleça no material precursor e inviabilize o procedimento de obtenção em baixas temperaturas.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT-MS, CNPq, CAPES, FINEP e PIBAP/UEMS pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ABDELAL, O.A.A., HASSAN, A.A., ALI, M.E. Dielectric properties of calcium copper titanates ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) synthesized by solid state reaction. **Arab Journal of Nuclear Science and Applications** 45(4), 354-361, 2012.
- ANGI, A.; SANLI, D.; ERKEY, C.; BIRER, O. Catalytic activity of copper (II) oxide prepared via ultrasound assisted Fenton-like reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 854-859, 2014.
- ARIMA, M.; KAKIHAMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n.11, p. 2847-2856, 1996.
- ARLT, G.; HENNINGS, D.; DEWITH, G. Dielectric-properties of fine-grained barium-titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v.58, n.4, p.1619-1625, 1985.
- BRINKER C. J., SCHERER G.W. **Sol-Gel science: The physics and chemistry of Sol-gel processing**, Academic Press, San Diego, 1990.
- CHI, Q., SUN, J., ZHANG, C., LIU, G, LIN, J., WANG, Y., WANG, X., Q. Enhanced dielectric performance of amorphous calcium copper titanate/polyimide hybrid film. **Journal of Materials Chemistry** 2 172–177, 2014.
- COCKAYNE, E.; BURTON, B. P. Phonons and static dielectric constant in CaTiO_3 from first principles. **Physical Review B**, v. 62, p. 3735-3743, 2000.
- COEY, J. M. D., VIRET, M., VON MOLNAR, S. Mixed-valence manganites. **Advances in Physics**, v. 48, p. 167-293, 1999.
- COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.
- COLPINI, L. M. S.; **Estudo e aplicações dos óxidos SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 e dos óxidos mistos $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método Sol-Gel**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química), - UEM, Maringá-PR.
- DIXIT, A.; MAURYA, D; SINGH, D. P.; AGRAWAL, D. C.; MOHAPATRA, Y. N. Dielectric properties of Sol-gel-derived calcium copper titanate and calcium barium copper titanate thin films. **Defence Science Journal**, v. 57, n. 1, p. 55-60, 2007.
- GU, Y.; RABE, K.; BOUSQUET, E.; GOPALAN, V.; CHEN, L. -Q. Phenomenological thermodynamic potential for CaTiO_3 single crystals. **Physical Review B**, v. 85, n. 064117, p. 1-10, 2012.
- HAN, W.; YOO, B.; PARK, H. -H. Barium titanate nanoparticles formed by chlorine-free ambient condition sol process using tetrabutylammonium hydroxide. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, n. 8205864, p. 1-7, 2016.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, VALENTIM C.; PULCINELLI, S. H.. O processo sol gel: uma visão físico-química. **Quimica Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- HOLLIDAY, S.; STANISHEVSKY, A. Crystallization of CaTiO_3 by sol-gel synthesis and rapid thermal processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 188-189, p. 741-744, 2004.
- ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**. Version 1.3.1, 2003.
- JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data**. Powder Diffraction File, Pennsylvania, 2003.

- LAZAREVIC, Z. Z.; BOBIC, J.; ROMCEVIC, N. Z.; PAUNOVIC, N.; STOJANOVIC, B. D. Study of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis. **Science of Sintering**, v. 41, p. 329-335, 2009.
- LI, S.; EASTMAN, J. A.; LI, Z.; FOSTER, C. M.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Size effects in nanostructured ferroelectrics. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 212, n. 6, p. 341-346, 1996.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87 ed., Taylor and Francis, Boca Raton, 2007.
- LONGO, E., VARELA, J. A., RAMÍREZ, M. A., BUENO, P. R. **Composições varistoras à base de óxido misto de cálcio, cobre e titânio (CCTO) e titanato de cálcio (CaTiO₃) e respectivo método de obtenção de blocos varistores**. Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/108973>> Acesso em 15 de abril de 2019.
- NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova** 25 1 27-31, 2002.
- NURAJE, N.; SU, K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 8752–8780, 2013.
- RAMÍREZ, M. A., BUENO, P. R., TARARAM, R.; CAVALHEIRO, A. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the CaCu₃Ti₄O₁₂ polycrystalline system. **Journal Applied Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 185503, p. 1-8, 2009.
- RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal Applied Crystallography**, n.10, p.65-71, 1969.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographic**, n. A32, p.751-767, 1976.
- SIMÕES, A. Z., STOJANOVIC, B. D., RAMIREZ, M. A., CAVALHEIRO, A. A. LONGO, E., VARELA, J. A. Lanthanum-doped Bi₄Ti₃O₁₂ prepared by the soft chemical method: Rietveld analysis and piezoelectric properties. **Ceramics International**, v. 34, p. 257-261, 2008.
- VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, p. 7-13, 2005.
- WASER, R. Modeling of electroceramics – applications and prospects. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6, p.655-664, 1999.
- WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. 62nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1981.
- XU, Z., QIANG, H., CHEN, Z., CHEN, Y., Dielectric behavior of Ba-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared from citrate-nitrate combustion derived powders, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 26:1 578.582, 2015.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITAS FOSFATADAS DE MAGNÉSIO E ALUMÍNIO POR COPRECIPITAÇÃO

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: albecava@gmail.com

Sabrina Vitor Gonçalves

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: sabrinavitorgoncalves1@gmail.com

Creuza Kimito Caceres Kawahara

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: creuzakawahara@gmail.com

Rafael Aparecido Ciola Amoresi

Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química de Araraquara.

Araraquara – SP. E-mail: rafaelciola@yahoo.com.br

Graciele Vieira Barbosa

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: grace.navi.21@gmail.com

RESUMO: Hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares amplamente utilizados como adsorventes devido a grande porosidade. A composição mais comum de hidrotalcita possui magnésio II como cátion estruturante da estrutura romboédrica e alumínio III como

substituente gerador de desbalanço de cargas nas lamelas. Com isso, espécies aniônicas são incorporadas no espaço interlamelar, em especial, ânions carbonato, comuns das águas naturais. No entanto, outras espécies aniônicas podem levar a estruturas HDL muito mais estáveis, como o ânion fosfato, que foi o objetivo deste trabalho. Assim, sintetizaram-se três composições de hidrotalcitas fosfatadas de magnésio e alumínio, variando a razão entre magnésio e alumínio, de modo a fixar diferentes quantidades de íon fosfato interlamelar. Os materiais foram caracterizados por análise térmica e difratometria de raios-X, permitindo obter conclusões sobre o efeito do ânion fosfato no espaço interlamelar, com consequências no grau de hidratação e estabilidade térmica.

PALAVRAS-CHAVE: HDL, argila aniônica, espaço interlamelar.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHATED MAGNESIUM AND ALUMINUM HYDROTALCITES BY COPRECIPITATION

ABSTRACT: Hydrotalcites are double lamellar hydroxides widely used as adsorbents due to their high porosity. The most common composition of hydrotalcite has magnesium II as structuring cation of the rhombohedral structure and aluminum III as substituent generating unbalance of charges in the lamellae. Thus,

anionic species are incorporated into the interlamellar space, especially carbonate anions, common to natural waters. However, other anionic species can lead to much more stable LDH structures, such as phosphate anion, which was the objective of this work. Thus, three compositions of magnesium and aluminum phosphate hydrotalcites were synthesized, varying the ratio of magnesium to aluminum, in order to fix different amounts of interlamellar phosphate ion. The materials were characterized by thermal analysis and X-ray diffraction, which allows obtaining some conclusions on the effect of the phosphate anion in the interlamellar space, with consequences in the degree of hydration and thermal stability.

KEYWORDS: LDH, anionic clay, interlamellar space.

1 | INTRODUÇÃO

Argilas aniônicas também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintéticos ou naturais, onde apresenta no seu espaço interlamelar as espécies aniônicas, essas argilas aniônicas são minerais particularmente raras e são se associa a formações metamórficas. Estes minerais podem ocorrer em ambientes como depósitos salinos, o que comprova que altas temperaturas e pressões não são extremamente necessárias para a formação de estruturas HDL estáveis (CREPALDI et al., 1998; BRAVO-SUÁREZ et al., 2004; YANG et al., 2016; NIU et al., 2016; JATAV et al., 2016).

A hidrotalcita de magnésio e alumínio é uma das mais estáveis e versáteis estruturas HDL e são investigadas como adsorventes e catalisadores. Possui um arranjo estrutural baseado no mineral brucita $Mg(OH)_2$ com cátions de alumínio substituintes de modo heterovalente. O desbalanço de carga nas lamelas favorece a adsorção de ânions divalentes, em geral, carbonato CO_3^{2-} , levando a um rearranjo tridimensional, com as espécies aniônicas hidratadas intercaladas. Entretanto, pode-se obter inúmeras outras composições através de outras substituições parciais, seguindo a fórmula geral para esse tipo de estrutura dada por $[Mg_{1-x}^{2+}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+} \cdot [A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O]^{x-}$ (BELLOTO et al., 1996; YANG et al., 2016; ZHOU et al., 2016; HAFSHAH et al., 2016; BHANAWASE & YADAV, 2017; WANG et al., 2017; DEBEK, et al., 2017).

A Hidrotalcita (HT) tem sido bastante utilizada como precursora para outros materiais ativos de uso catalítico, favorecidos pela presença de ânions altamente móveis e a basicidade das camadas superficiais. Outros usos incluem troca iônica, adsorção aniônica, e estabilização molecular (GREGG & SING, 2000).

A facilidade de controlar a composição das argilas aniônicas e a possibilidade de aumentar a área superficial ativa e o volume interlamelar juntamente com a escolha apropriada de ânions intercalados permite um ótimo ajuste de suas propriedades, possibilitando sintetizar um material de acordo com a finalidade que se deseja (CAVANI et al., 1991, CUNHA et al., 2010; GASC et al., 2011 BASKARAN et al., 2015).

O íon carbonato é o mais comum ânion interlamelar na Hidrotalcita, podendo ser

inserido no momento da síntese quanto por posterior troca iônica. Isso ocorre devido à energia de adsorção superior do carbonato em relação aos demais ânions e sua abundância no ambiente. Mas, o íon fosfato tem energia de adsorção ainda maior que o íon carbonato, o que impede a posterior troca iônica para o íon carbonato (ROY et al., 1953; VIEILLARD et al., 2000; BASTIANI et al., 2004).

As hidrotalcitas carbonatadas apresentam diferentes estabilidades térmicas, determinada pela resistência à desidroxilação das lamelas e consequente descarbonatação, com perda de dióxido de carbono. Logo, a presença de íon fosfato no espaço interlamelar pode conferir maior estabilidade a estrutura, pois não tem um subproduto gasoso originado da composição desta espécie (OOKUBO et al., 1993; PUTTASWAMY & KAMATH, 1997; WIYANTOKO et al., 2015).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi investigada a influência da co-substituição do alumínio por cátions de ferro (III) e cromo (III) nas características estruturais da hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio obtidas pelo método da precipitação por hidróxidos. A razão molar do cátion divalente magnésio (II) foi fixada em 70 mol% e dos cátions trivalentes em 30 mol%.

Foram utilizados os sais de nitrato de magnésio II hexahidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC, P.A.), nitrato de alumínio III nonaidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (DINÂMICA, P.A.), nitrato de ferro III nonaidratado. Para precipitação, foram usados o hidróxido de sódio NaOH (DINÂMICA, P.A.) e como fonte do íon fosfato, foi utilizado o sal de fosfato ácido de sódio Na_2HPO_4 (VETEC, P.A.).

Três composições foram preparadas, segundo a fórmula geral $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(PO_4^{-3})_{x/3}$, sendo $x = 0,21$ (M79Al21P07), $x = 0,27$ (M73Al27P09) e $x = 0,33$ (M67Al33P11).

As amostras foram precipitadas a partir de uma solução mista de cátions, usando a solução mista de hidróxido de sódio e fosfato ácido de sódio, segundo a estequiometria requerida para da amostra e o pH ajustado para 11, mantendo-se em agitação a 80 °C por 6 horas e decantando até o dia seguinte em temperatura ambiente. Cada amostra foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada por vários ciclos até que a condutividade da água filtrada se manter reduzida e constante.

Por fim, o material foi levado à estufa a 100 por 24 horas e levemente desfragmentado em almofariz par ser levado a caracterização por análise térmica em equipamentos da TA Instruments, módulo TGA-Q50 (TG/DTG) e módulo DSC-Q20 (DSC), ambos com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético seco.

As amostras calcinadas a 200 °C, 300 e 450 °C foram caracterizadas por Difractometria de raios X em um equipamento da marca Siemens, modelo D5005, utilizando radiação K- α de Cu filtrada com ferro e modo de varredura teta/2-teta com passo de 0,02 °(2 θ) em um goniômetro vertical.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 e Tabela 1 encontram-se os eventos e as perdas massa em porcentagem extraídos das curvas de análise térmica para a amostra de hidrotalcita fosfatada de magnésio e alumínio na composição de M79A21P07. Todos os resultados foram interpretados segundo fundamentação da literatura (IONASHIRO, 1985; LIDE, 2007).

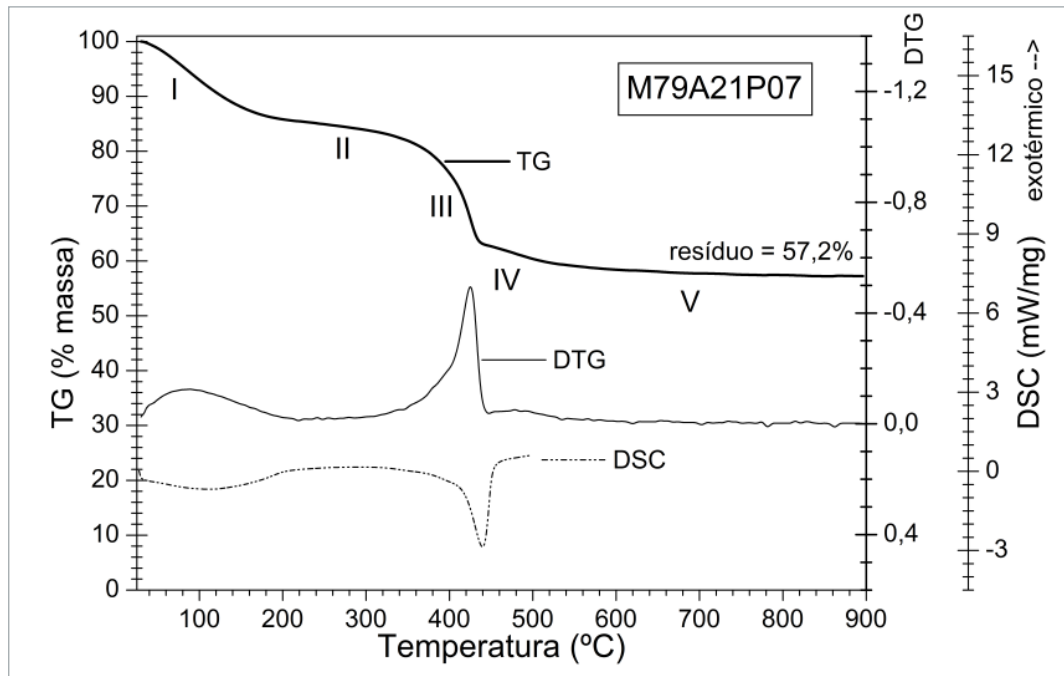


Figura 1. Análise térmica (TG/DTG/DSC) da amostra seca M79A21P07.

Etapa	Evento	TG/DTG			DSC	
		Perda TG (%)	Pico DTG (°C)	Intervalo DTG (°C)	Pico (°C)	Caráter energético
I	Desidratação do espaço interlamelar	14,6	100	30 - 225	100	Endotérmico
II	Dessorção cinética de água	1,5	-	225 - 300	-	-
III	Desidroxilação das lamelas	21,1	425	300 - 445	440	Endotérmico
IV	Formação de pirofosfato	4,1	490	445 - 570	-	Endotérmico
V	Eliminação cinética de resíduos	1,5	-	570 - 900	-	-
Resíduo final na TG a 900°C		57,2				

Tabela 1: Perdas de massa e caráter energético observados nas análises térmicas das hidrotalcitas fosfatadas de magnésio e alumínio para a composição M79A21P07.

Foi observada uma perda de massa característica da formação de pirofosfato, que ocorre logo em seguida a desidroxilação, de modo análogo ao que ocorre com o carbonato. Entretanto o pirofosfato $P_2O_7^{2-}$ ainda permanece no espaço interlamelar e

confere maior estabilidade a estrutura HDL em temperaturas superiores a etapa de desidroxilação (MOUSA, 2010).

Na Figura 2 e Tabela 2 encontram-se os eventos e as perdas massa em porcentagem extraídos das curvas de análise térmica para a amostra de hidrotalcita fosfatada de magnésio e alumínio na composição de M73A27P09. Foram observados os mesmos eventos da amostra anterior, mas com ligeiro deslocamento da temperatura de desidroxilação, indicando algum efeito da quantidade de fosfato neste evento térmico.

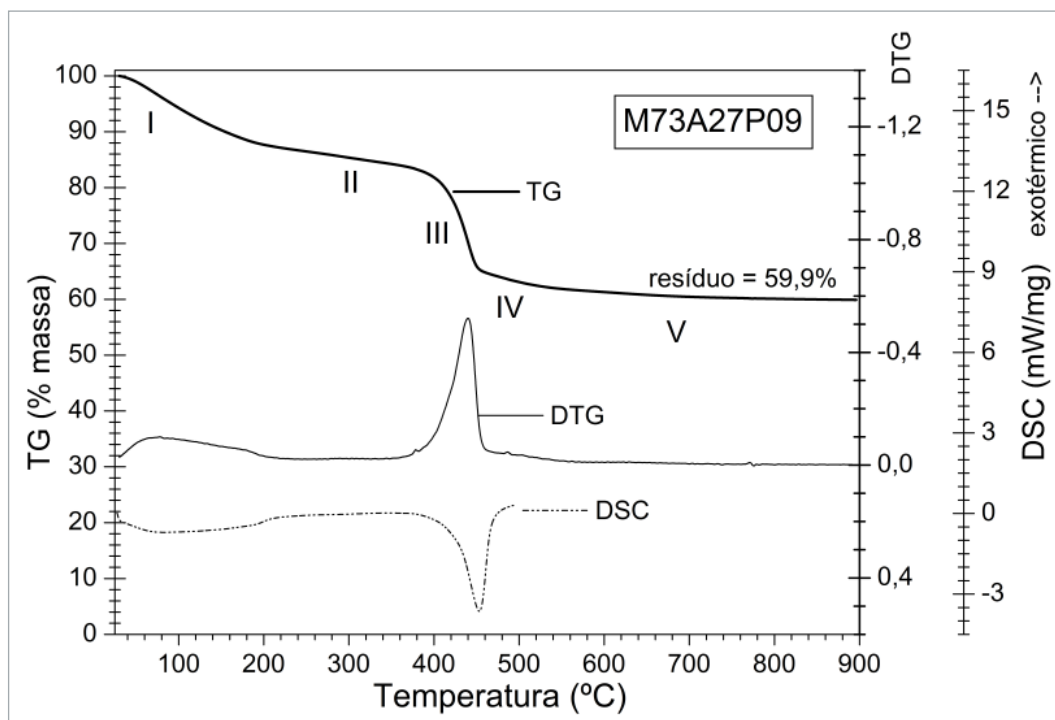


Figura 2. Análise térmica (TG/DTG/DSC) da amostra seca M73A27P09.

Etapa	Evento	TG/DTG			DSC	
		Perda TG (%)	Pico DTG (°C)	Intervalo DTG (°C)	Pico (°C)	Caráter energético
I	Desidratação do espaço interlamelar	13,5	100	30 - 225	100	Endotérmico
II	Dessorção cinética de água	2,2	-	225 - 345	-	-
III	Desidroxilação das lamelas	20,1	450	345 - 460	450	Endotérmico
IV	Formação de pirofosfato	2,6	490	460 - 570	-	Endotérmico
V	Eliminação cinética de resíduos	1,7	-	570 - 900	-	-
Resíduo final a 900°C		59,9				

Tabela 2: Perdas de massa e caráter energético observados nas análises térmicas das hidrotalcitas fosfatadas de magnésio e alumínio para a composição M73A27P09.

Na Figura 3 e Tabela 3 encontram-se os eventos e as perdas massa em porcentagem extraídos das curvas de análise térmica para a amostra de hidrotalcita

fosfatada de magnésio e alumínio na composição de M67A33P11 e parece haver uma continuidade do comportamento anterior.

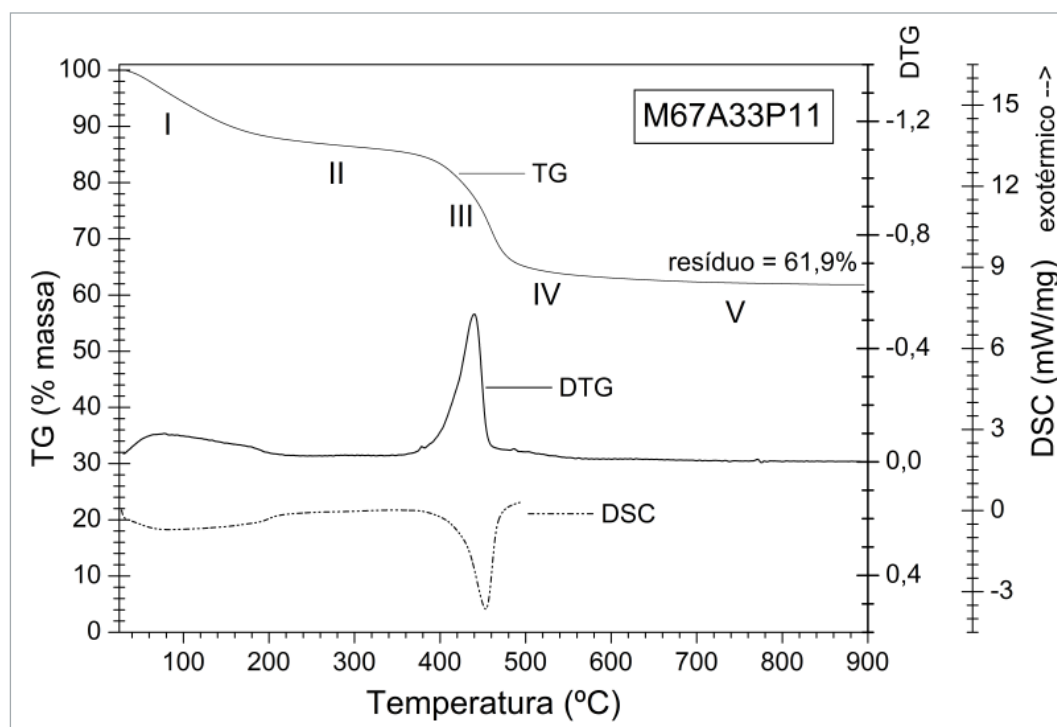


Figura 3. Análise térmica (TG/DTG/DSC) da amostra seca M67A33P11.

Etapa	Evento	TG/DTG			DSC	
		Perda TG (%)	Pico DTG (°C)	Intervalo DTG (°C)	Pico (°C)	Caráter energético
I	Desidratação do espaço interlamelar	12,5	100	30 - 225	100	Endotérmico
II	Dessorção cinética de água	2,8	-	225 - 345	-	-
III	Desidroxilação das lamelas	19,3	460	345 - 480	450	Endotérmico
IV	Formação de pirofosfato	2,0	490	480 - 570	-	Endotérmico
V	Eliminação cinética de resíduos	1,5	-	570 - 900	-	-
Resíduo final a 900°C		61,9				

Tabela 3: Perdas de massa e caráter energético observados nas análises térmicas das hidrotalcitas fosfatadas de magnésio e alumínio para a composição M67A33P11.

Na Figura 4 encontram-se as curvas DTG comparativas demonstrando o efeito do íon fosfato na estrutura hidrotalcita a variação da perda de água em cada uma das etapas de decomposição em função da concentração de fosfato. Há nítido deslocamento da temperatura de desidroxilação para alta temperatura com o aumento de fosfato (BRAVO-SUÁREZ et al., 2004).

Ao mesmo tempo, a perda de água de hidratação de decomposição das hidroxilas se reduz com a contração de fosfato, pois o íon fosfato substitui parte das hidroxilas nas lamelas, como pode ser observado na Figura 5.

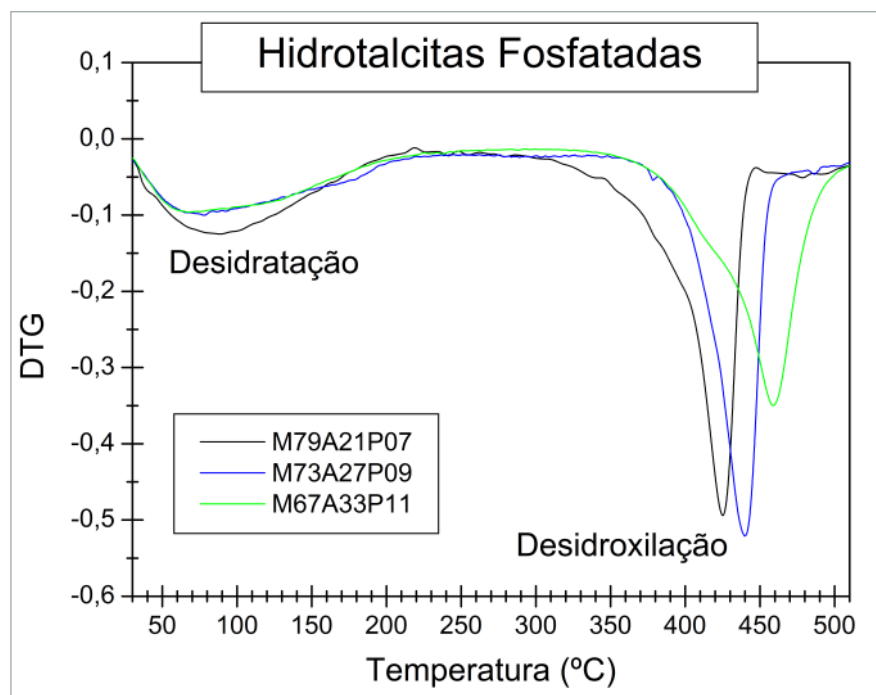


Figura 4. Efeito do íon fosfato na estrutura hidrotalcita na temperatura de desidroxilação das lamelas observada pelas curvas DTG comparativas para as três amostras.

Na Figura 6 são mostrados os difratogramas de raios-x para as três composições M79Al₂₁P07, M73Al₂₇P09 e M67Al₃₃P11 secas a 100 °C e depois calcinadas a 200, 300 e 450 °C por 4 horas. Observam-se as fases de hidrotalcita com seus picos característicos nos ângulos de 10, 22, 35, 38, 43 e 60. JCPDS (2003).

Não há formação de fase nitrato (NaNO_3), comum neste tipo de amostra como observado em diversos trabalhos. Também não há fases secundárias de fosfato em qualquer das amostras, indicando perfeita homogeneidade química e estrutural para todas as composições. No entanto, ocorre a redução de cristalinidade com o aumento da concentração molar de fosfato, o que pode ser decorrente da ancoragem tridentada do fosfato, deslocando lateralmente as lamelas na direção do eixo c (KANEZAKI, 1998).

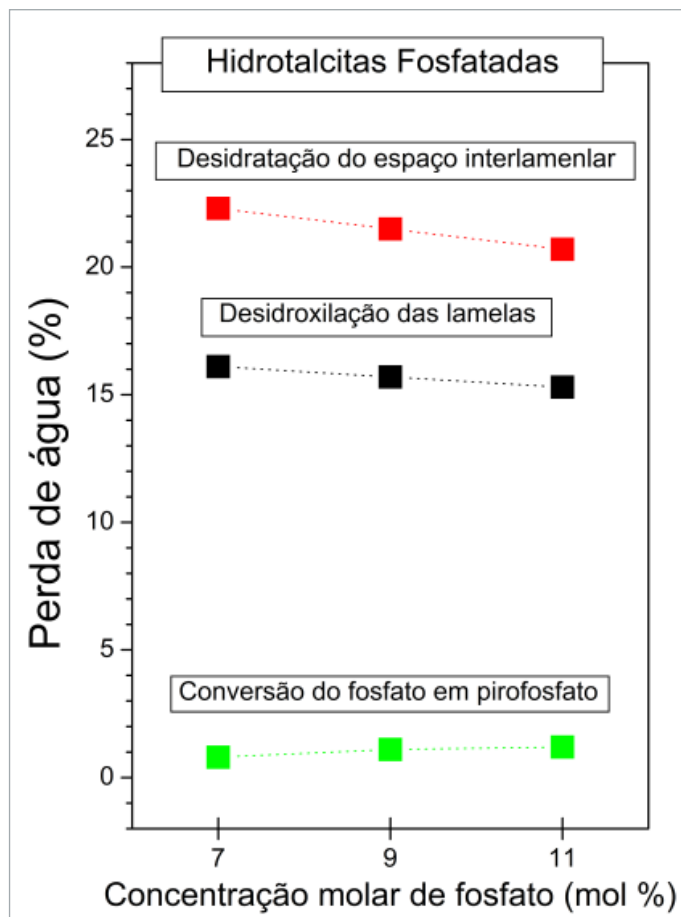
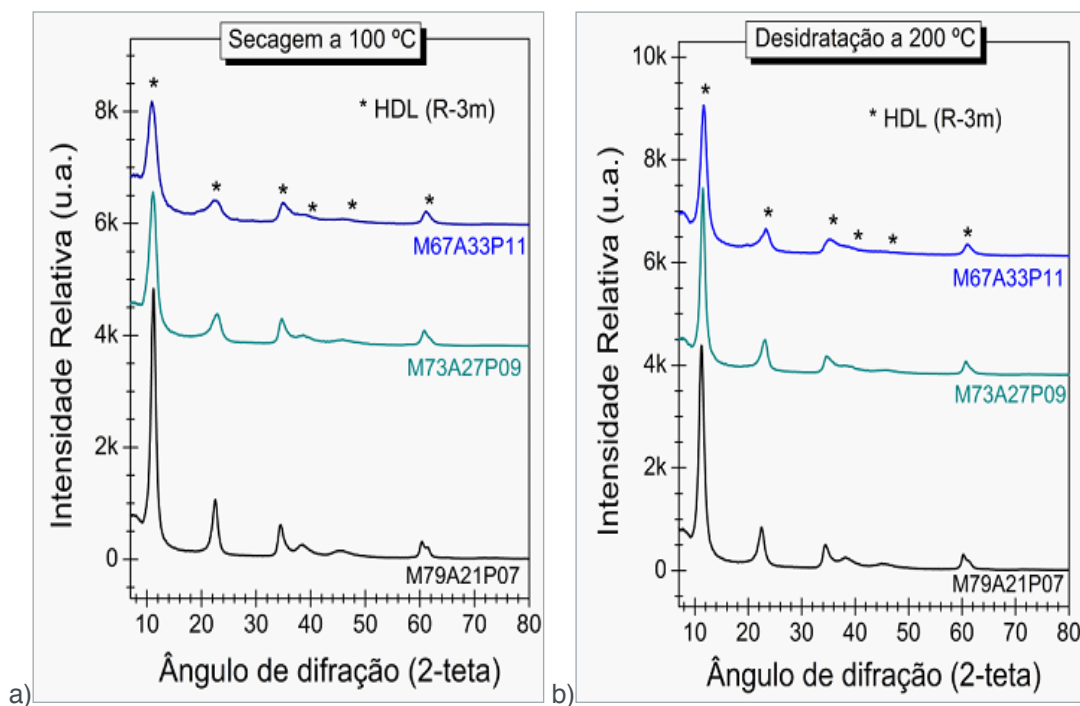


Figura 5. Efeito do íon fosfato na variação da perda de água em cada uma das etapas de decomposição em função da concentração molar de fosfato na estrutura hidrotalcita.



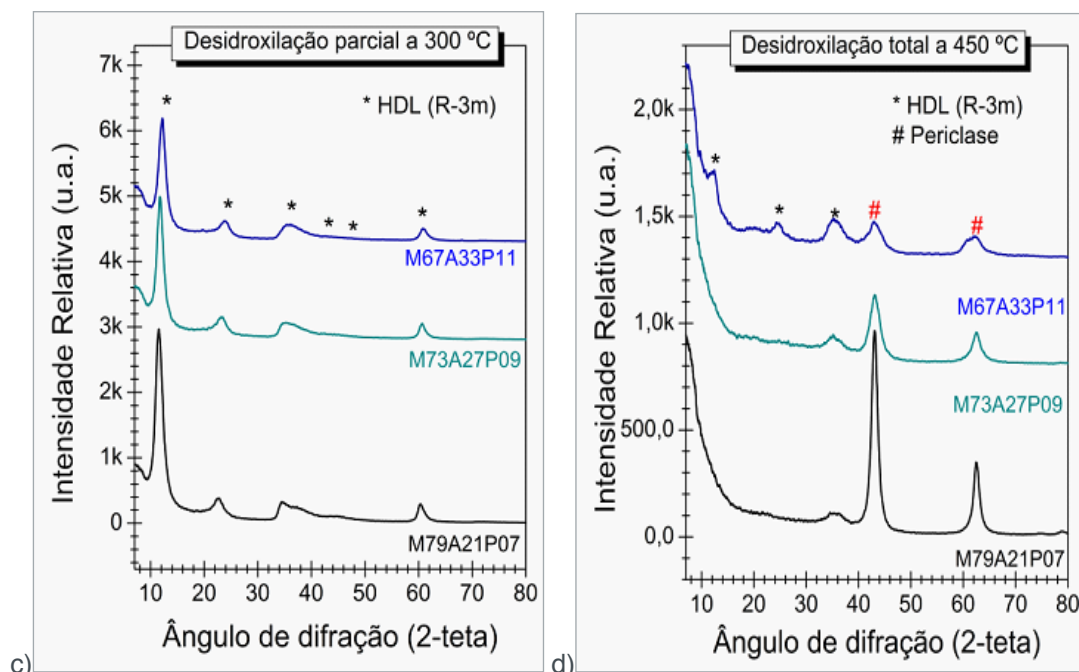


Figura 6. Difratogramas de raios X das amostras de hidrotalcita fosfatada evidenciando as alterações estruturais ao longo das etapas de desidratação, desidroxilação e decomposição.

4 | CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DESTA MÉTODO DE SÍNTESE

O íon fosfato foi utilizado como espécie interlamelar na estrutura HDL da hidrotalcita de magnésio e alumínio em várias proporções. Os cálculos de perda de massa dos processos de desidratação e desidroxilação mostraram que o íon fosfato estabiliza as lamelas por substituição parcial do grupo hidroxila, o que justifica a menor cristalinidade inicial para as amostras secas a 100 °C e também a estabilização da estrutura. Este fenômeno pode ser justificado pelo fato do íon fosfato não se decompor em subprodutos gasosos como o carbonato, permanecendo na forma de pirofosfato associado aos cátions da lamela durante o processo de desidroxilação das lamelas, o que dificulta o desmonte do arranjo HDL característico da hidrotalcita de magnésio e alumínio frente a tratamentos térmicos em temperaturas maiores.

5 | SUPORTE FINANCEIRO E AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT, CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa concedidas.

REFERÊNCIAS

BASKARAN, T.; CHRISTOPHER, J.; SAKTHIVEL, A. Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials, **RSC Advances**, v. 5, p. 98853-98875, 2015.

BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; SANTOS, I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. Influence

of Thermal Treatments on the Basic and Catalytic Properties of Mg,Al-mixed Oxides Derived from Hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, 2, p. 193-202, 2004.

BELLOTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, J. L. D.; ELKAÏN, E. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8535-8542, 1996.

BHANAWASE, S. L.; YADAV, G. D. Novel silica encapsulated Cu-Al hydrotalcite catalyst: Oxidative decarboxylation of vanillyl mandelic acid to vanillin in water at atmospheric pressure. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 45, p. 12899-12908, 2017.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; MOZO, E. A. P.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Quím Nova**, v. 27, n. 4, p. 601-14, 2004.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite Type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 177-301, 1991.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. TRONTO, J.; VALIM, J.B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; GALVEZ, M. E.; DA COSTA, P. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane, **Catalysts**, v. 7, p. 32, 2017.

GASC, J.; BRUNET, F.; BAGDASSAROV, N.; MORALES-FLÓREZ, V. Electrical conductivity of polycrystalline Mg(OH)₂ at 2 GPa: effect of grain boundary hydration-dehydration. **Phys. Chem. Minerals**. On line. 2011.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Ed. Academic Press, Inc. 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23, n. 1, p71-78. 2000.

HAFSHAH, H.; PRAJITNO, D. H.; ROESYADI, A. Synthesis and Characterization of Ni/Hydrotalcite and Its Application in Hydrocracking Calophyllum Inophyllum Oil. **The Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 5, n. 3, p. 182-188, 2016.

IONASHIRO, M. **Giolito Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo-SP: Giz Ed., 2004. 98p.

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, Powder Diffraction File 2003.

KANEZAKI, E. Effect of Atomic Ratio Mg/Al in Layers of Mg and Al Layered double hydroxide on Thermal Stability of Hydrotalcite-Like Layered Structure By means of in Situ High Temperature Powder X-Ray diffraction. **Materials Research Bulletin**, v.33, p. 773-778, 1998.

LIDE, D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th Edition, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

MOUSA, S. Study On Synthesis Of Magnesium Phosphate Materials. **Phosphorus Research Bulletin**, Vol. 24: 16-21, 2010.

NIU, M.; QIU, M.; HAN, Q.; WANG, Y. The Influence on Synthetising Mg-Al Hydrotalcite by Using Different Mg and Al Sources as the Precursors. **American Chemical Science Journal**, v. 15, n. 3, p.

1-7, 2016.

OOKUBO, A.; HAYASHI, H. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound. **Langmuir**, v. 9, p. 1418-1422, 1993

PUTTASWAMY, N. S.; KAMATH, V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides a thermogravimetric study. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, n. 9, p. 1941-1945, 1997.

ROY, D.M.; ROY, R.; OSBORN, E. F. The system MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria, **Am. J. Sci.** v. 251, p. 337-360, 1953.

VIEILLARD. P. A New Method For The Prediction Of Gibbs Free Energies Of Formation Of Hydrated Clay Minerals Based On The Electronegativity Scale. **Clays and Clay Minerals**, V. 48, N. 4, p. 459-473, 2000.

WANG, J.; XU, A.; JIA, M.; BAI, S.; CHENGA, X.; ZHAORIGETU, B. Hydrotalcite-supported Pd–Au nanocatalysts for Ullmann homocoupling reactions at low temperature. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 1905-1908, 2017.

WIYANTOKO, B.; KURNIAWATI, P.; PURBANINGTIAS, T. E.; FATIMAH. I. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, v.17 p. 21-26, 2015.

YANG, C.; LIAO, L.; LV, G.; WU, L.; MEI, L.; LI, Z. Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 479, p. 115-120, 2016.

ZHOU, W. Y.; PAN, J. G.; WU, Z.; QIAN, J. F.; HE, M. Y.; CHEN, Q. Efficient catalytic oxidation of alcohol to carbonyl compounds over CoFe hydrotalcites. **RSC Advances**, v. 6, p. 84106-84112, 2016.

MOUSA, S. Study On Synthesis Of Magnesium Phosphate Materials. **Phosphorus Research Bulletin**, Vol. 24: 16-21, 2010.

COMPÓSITO DE BORRACHA NATURAL REFORÇADO COM BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITOS MECÂNICOS DO TRATAMENTO ALCALINO

Fábio Friol Guedes de Paiva

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Presidente Prudente – São Paulo

Vitor Peixoto Kliench de Maria

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Presidente Prudente – São Paulo

Giovani Barrera Torres

Instituto Tecnológico Metropolitano, Faculdade de Artes e Humanas, Medellín – Colômbia

Guilherme Dognani

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Presidente Prudente – São Paulo

Renivaldo José dos Santos

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Experimental de Rosana - São Paulo

Flávio Camargo Cabrera

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Presidente Prudente – São Paulo

Aldo Eloizo Job

Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Presidente Prudente – São Paulo

se a necessidade em desenvolver processos sustentáveis, bem como reduzir e reaproveitar os resíduos gerados pelo setor agroindustrial. Os biomateriais surgem como uma nova alternativa para geração de materiais ecológicos, de baixo custo e baixa densidade, tal como não derivados do petróleo. Neste contexto, foram desenvolvidos biocompósitos com a reutilização da fibra do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* (FB) e tratada (FBT) em meio alcalino (10%*m* NaOH), incorporados em frações de 10 a 40 phr (*per hundred rubber*). O tratamento alcalino resultou em um aumento significativo das propriedades mecânicas dos materiais comparados aos não tratados, reduzindo em 20% a rigidez, aumentando em até 98% a resistência a tração e 80% o alongamento à ruptura dos biocompósitos com 40 phr de fibra do bagaço da cana-de-açúcar. Os resultados demonstraram a eficiência do tratamento alcalino na melhoria da interação física entre a fibra e a matriz polimérica.

PALAVRAS-CHAVE: Biocompósitos; vulcanização; borracha natural; resíduo industrial; bagaço da cana-de-açúcar.

ABSTRACT: In the last decades, the agricultural production increase has intensified the sustainable processes search, as well reducing and reusing the residues generated by the agroindustrial sector. Biomaterials arise as

RESUMO: Nas últimas décadas, com o aumento da produção agrícola, intensificou-

a new alternative for the generation of environmentally friendly materials, low-cost, low-density materials such as renewable products. In this context, biocomposites were developed reusing fiber of untreated and treated sugarcane bagasse in alkaline medium (10% m NaOH), incorporated in the natural rubber in the fractions from 10 to 40 phr (per hundred rubber). The Alkaline treatment showed a significant increase of the mechanical properties compared to the untreated samples, reducing the hardness 20% and, increasing tensile strength up to 98% and the elongation at break for 40 phr composite (treated). The results show the efficiency of the alkaline treatment improving the physical interaction between the fiber and the polymer matrix.

KEYWORDS: Biocomposites; vulcanization; natural rubber; industrial residue; sugarcane bagasse.

1 | INTRODUÇÃO

O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo orgânico gerado do processo produtivo do açúcar e álcool. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com safra em 2017/2018 de 633,26 milhões de toneladas, sendo estimado que a tonelada da cana-de-açúcar produzida gera aproximadamente 300 kg de bagaço (SILVA, 2017).

Devido ao fácil processamento, baixo custo e baixa densidade dos resíduos orgânicos, diversos autores Moubarik (2013); Light et al. (2016); Huang (2017); Cao (2006); Formela et al. (2016); Pongdong et al. (2016); Neto et al. (2016) vêm estudando a influência das fibras naturais nas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais em matrizes poliméricas. No entanto, a natureza hidrofílica dos resíduos orgânicos, oriundos de grupos hidroxilas fortemente polarizadas, limita a adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica, que é normalmente hidrofóbica, resultando na perda de propriedade mecânica (WESTERLIND, 1988). Tratamentos superficiais com ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e silano vem sendo estudados para neutralizar os grupos hidroxilas dos polímeros, aumentando a adesão interfacial (MOTAUG et al., 2015; HOSSAIN et al., 2014; BRAHMAKUMAR et al., 2005; ABDELMOULEH et al., 2007).

O presente estudo descreve um novo biocompósito a partir da reutilização da fibra do bagaço da cana-de-açúcar, um resíduo industrial encontrado em grandes quantidades, como reforço em matriz polimérica de borracha natural. O tratamento superficial das fibras por meio de hidróxido de sódio foi analisado, resultando em aumento do desempenho mecânico dos materiais produzidos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

O bagaço da cana-de-açúcar foi doado pela empresa *Clealco Açúcar e Álcool*

S.A, da cidade de Clementina- SP. IO bagaço foi primeiramente seco em estufa a 80 °C durante 24 h, foi então micronizado utilizando um *Micronizador Schilling* (modelo MC 250), para a redução das partículas de resíduo. Por fim o bagaço foi peneirado com auxílio de uma massa vibratória *Bertel* (Figura 1). O crepe claro brasileiro (CCB) foi a tipologia de borracha natural utilizada, doada pela *DLP Ind. e Com. de Borracha e Artefatos*, com viscosidade superior a 98. Para o tratamento alcalino, o hidróxido de sódio lentilhas PA foi adquirido da *Synth Comércio de reagentes e vidrarias*.

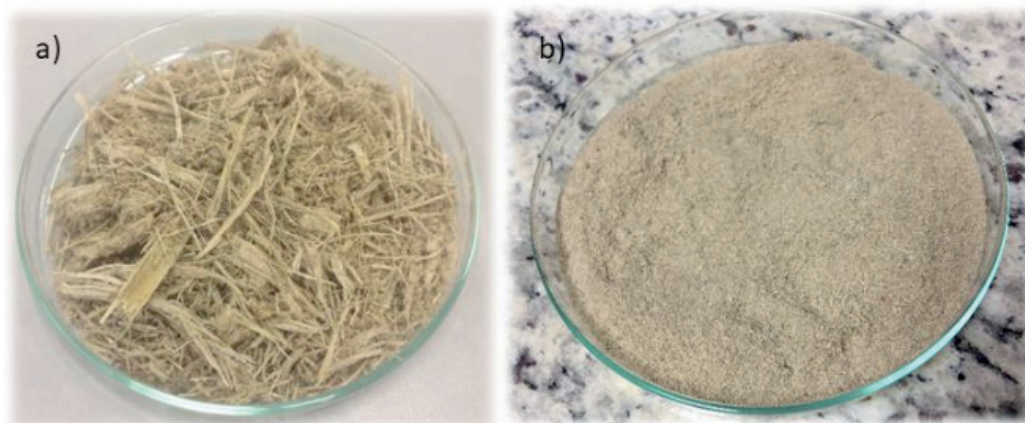


Figura 1: Bagaço da cana-de-açúcar obtida da indústria (a) e o bagaço da cana-de-açúcar micronizado (b).

2.2 Tratamento Alcalino

Adaptando o método utilizado por Sanchez et al. (2010), foi realizado um tratamento alcalino de 10%*m* de hidróxido de sódio (NaOH) com 1,0 grama de fibra imersa em cada 10 mL de solução por 24 horas a 25 °C e, posteriormente, o pH da solução foi ajustado e estabilizado por 1 hora com 2%*v* de ácido acético até atingir o pH de 7.0, promovendo a deslignificação da fibra (Figura 2). As fibras foram secas a 80 °C por 48 horas em estufa e peneirada para obtenção de material particulado de 170 *mesh* (0.088 mm de diâmetro).

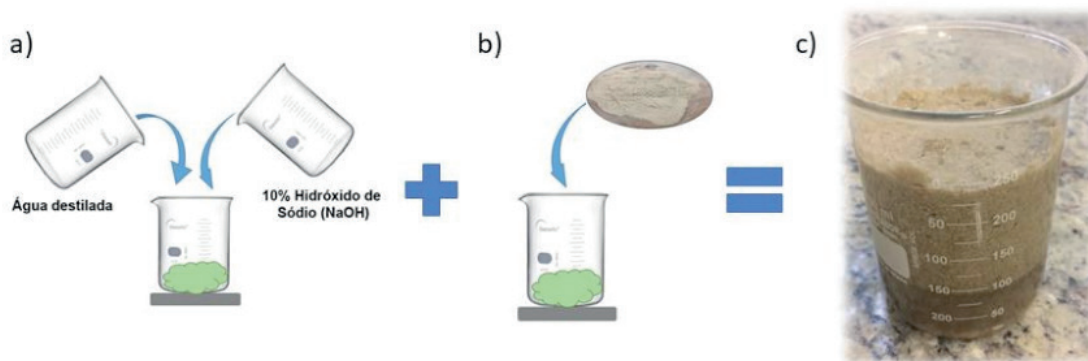


Figura 2: Procedimento do tratamento alcalino. (a) solução de NaOH 10%*m*, (b) adição do bagaço da cana-de-açúcar, (c) tratamento alcalino com as fibras do bagaço imersas em solução alcalina.

2.3 Preparação dos Compósitos

Os compósitos foram preparados através da incorporação do bagaço da cana-de-açúcar com e sem tratamento em matriz de borracha natural e em proporções de 10 a 40 phr. A mistura foi realizada em duas etapas em um cilindro aberto de rolos (*Makintec*, Modelo 379) com fricção de 1,0:1,25 com adição de aditivos ao longo das etapas. Na primeira etapa, foram incorporados óxido de zinco e ácido esteárico na borracha natural *in natura* até completa homogeneização. A mistura é deixada em descanso por 24 horas para permitir a formação de estearato de zinco, composição que age sinergicamente facilitando a ação dos aceleradores e enxofre no processo de reticulação entre cadeias (vulcanização). Na segunda etapa, foram adicionados óleo parafínico para melhorar a dispersão do resíduo, seguido pela adição do resíduo, antioxidante, aceleradores (TMTM e MBTS) e enxofre, em proporções listados na tabela 1.

Materiais	Formulação dos compósitos				
	BN	BN/FB ₁₀	BN/FB ₂₀	BN/FB ₃₀	BN/FB ₄₀
Borracha Natural (BN)	100	100	100	100	100
Ácido Esteárico	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Óxido de Zinco	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Óleo Parafínico	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Bagaço da cana-de-açúcar	0	10	20	30	40
Antioxidante	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
MBTS ^a	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TMTM ^b	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Enxofre	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

a Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il

b Tetrameti Tiuram Monossulfeto

Tabela 1: Formulação dos compósitos de borracha natural com incorporação de bagaço de cana-de açúcar (*phr*).

2.4 Caracterização dos Materiais

A composição química do bagaço da cana-de-açúcar foi obtida pela análise de Fluorescência de Raios-X, pelo laboratório Bioagri Ambiental, em Piracicaba (SP). Os compósitos foram submetidos ao teste de dureza em Duromêtro *Kiltler*, em escala Shore A de acordo com a ASTM D 2240. Posteriormente, as amostras foram analisadas pela técnica de abrasão, a partir de um cilindro rotativo da *MAQTEST* – Autom. e Contr. Ind. Ltda., conforme a ASTM D 5963. Neste teste, as amostras foram submetidas a uma distância de atrito de 40 metros, correspondendo a 84 rotações do cilindro, sob uma força de 5 ± 2 N ($1,125 \pm 0,02$ lbf). O teste de tensão x deformação foi realizado em amostras cortadas em fôrmas do Tipo C, de acordo com a ASTM D 412 Método A, e realizadas em um equipamento da marca *EMIC* modelo DL 2000, a

500 mm / min e com célula de carga de 0,5 kN. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 2 é apresentada a composição química da fibra do bagaço da cana-de-açúcar. Dentre as composições inorgânicas do resíduo, destaca-se a alta concentração de SiO_2 (70,6%), entre outros óxidos. Essas concentrações variam conforme o solo da região e o método de coleta do bagaço (TEIXEIRA, 2008). No entanto, composições de P_2O_5 , SO_3 e Cl podem estar atribuídas a adubação utilizada e o tipo de solo, bem como os herbicidas aplicados.

Fluorescência de Raios-X	
Componente	Resultado (%)
SiO_2	70,6
Fe_2O_3	12,0
K_2O	6,8
CaO	4,3
TiO_2	1,4
SO_3	1,3
P_2O_5	1,1
Al_2O_3	1,0
Cr_2O_3	0,7
Cl	0,4
MnO	0,2
Outros	0,2

Tabela 2: Composição química do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar analisado por fluorescência de raios-X.

Compostos com base em sílica (SiO_2), são muito utilizados em materiais poliméricos, sua incorporação é associada a boa interação entre carga-matriz, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos. Com a alta concentração de sílica na composição do bagaço de cana utilizado, este resíduo se torna uma carga alternativa com altas concentrações de agente facilitador de reticulação e consequentemente capaz de promover melhorias nas propriedades mecânicas do material final.

A tabela 3 mostra o tamanho médio de fibras antes e após o tratamento alcalino. O tratamento alcalino contribui para a redução do comprimento e diâmetro das fibras devido ao processo de deslignificação. Pode-se observar a diminuição do comprimento médio das fibras de 157 para 123 μm e diâmetro médio de 53,5 para 35,1 μm , reduzindo 22% e 34%, respectivamente. Este resultado pode estar atribuído ao tratamento alcalino agir na superfície das fibras, quebrando a lignina e hemicelulose presentes nas fibras orgânicas (KABIR, 2013). Além disso, a redução do

comprimento e diâmetro aumentou a razão comprimento/diâmetro, ampliando a área superficial efetiva disponível para contato com a matriz (JOSEPH, 1996). Portanto, esta característica permite maior transferência de tensão quando solicitado esforços mecânicos, podendo contribuir para o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos.

Partículas	Comprimento Médio (μm)	Diâmetro Médio (μm)	Razão (Comp./Diâm.)
FB	157 \pm 42.2	53.5 \pm 10.1	2.93
FBT	123 \pm 26.3	35.1 \pm 8.3	3.51

Tabela 3: Comprimento médio, diâmetro médio e razão de aspecto das partículas de fibra do bagaço da cana-de-açúcar (FB) e fibras do bagaço da cana-de-açúcar tratadas (FBT).

As propriedades de abrasão podem ser observadas no Figura 3. Os resultados indicam um aumento crescente da perda por abrasão dos compósitos sem tratamento, isto é, redução da resistência abrasiva. A resistência apenas aumenta com a incorporação de 10 *phr* de bagaço tratado, podendo estar atribuído a melhor dispersão na matriz polimérica, bem como devido ao aumento da área de contato da fibra. No entanto, a incorporação de quantidades superiores a 10 *phr* de FBT reduz a resistência a abrasão, podendo estar associado ao ponto de saturação da adição de carga.

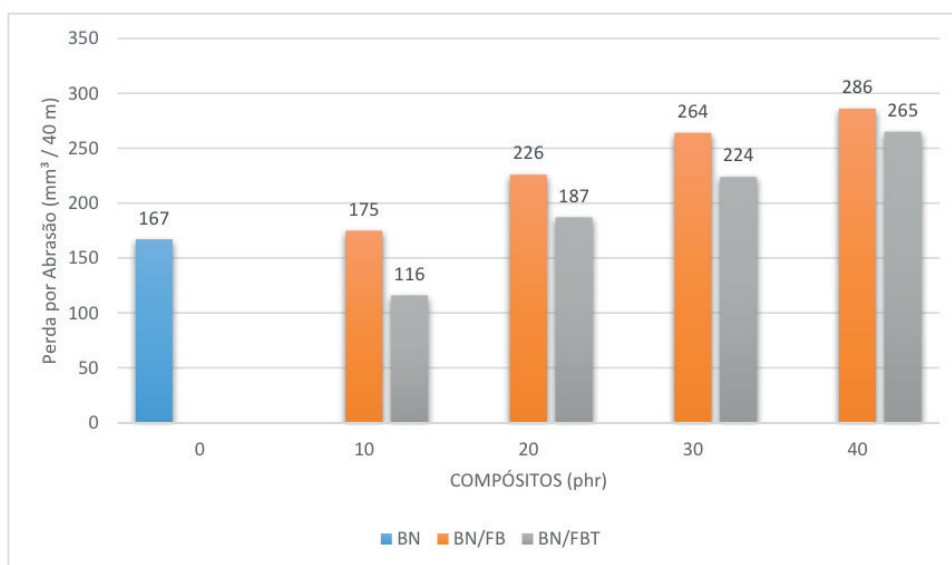


Figura 3: Perda por abrasão da borracha natural e dos compósitos com FB e FBT.

O tratamento alcalino causa um aumento menos acentuado da rigidez dos compósitos em relação aos compósitos com fibras não tratadas, conforme demonstrado na Figura 4. Isto pode estar associado a melhor interação e dispersão da carga na matriz polimérica, resultando em menores regiões de aglomerados, causando superfície e volumes menos irregulares, fatores que comprometem as propriedades mecânicas dos materiais.

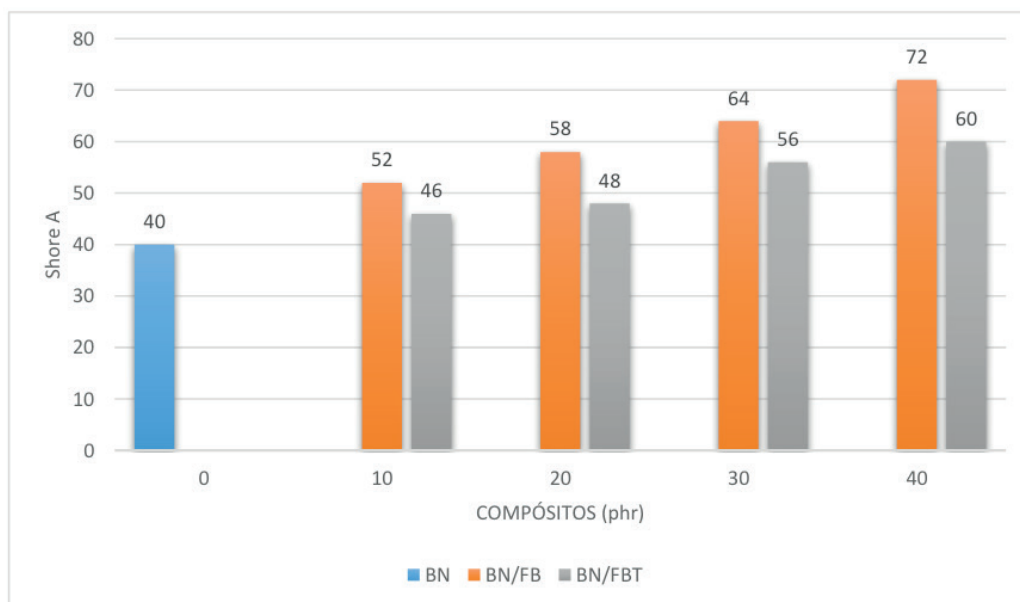


Figura 4: Dureza da borracha natural e dos compósitos com FB e FBT.

Nas propriedades de tensão e deformação os compósitos tratados obtiveram melhoria expressiva em relação aos não tratados (Figura 5). Para os compósitos com maior adição de carga (40 *phr*), a BN/FBT obteve 7.4 MPa de tensão de ruptura, enquanto a BN/FB reduziu para 3.7 MPa, resultando em um aumento de 98% das propriedades de tensão de ruptura para o bagaço tratado. Este comportamento está associado ao aumento da superfície de contato da fibra, que com maior adesão à matriz possibilita uma melhor transferência de tensão entre carga/matriz.

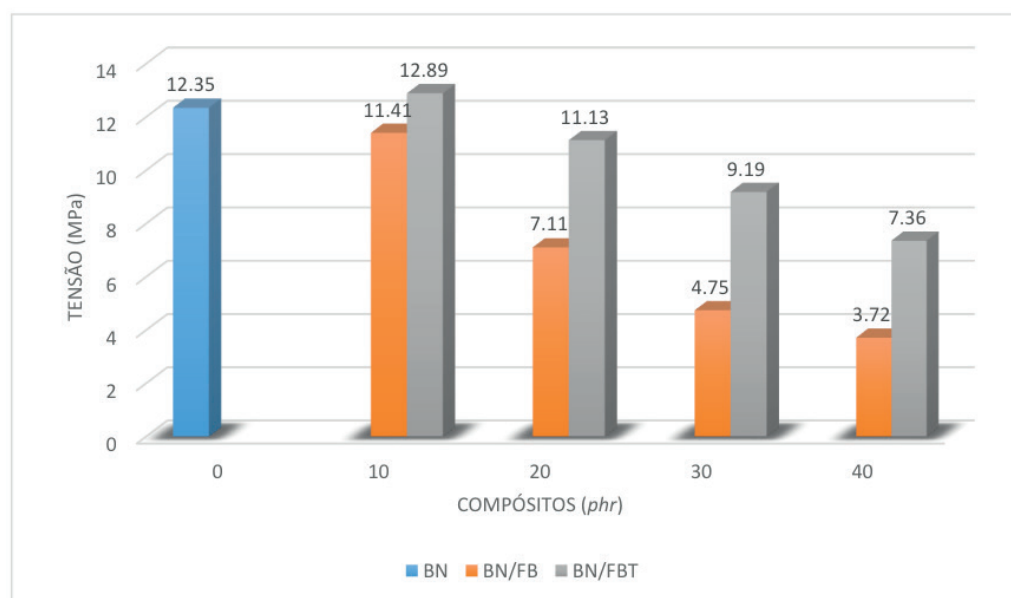


Figura 5: Tensão de ruptura da borracha natural e dos compósitos com FB e FBT.

Valores superiores de deformação das amostras são obtidas nos compósitos de até 30 *phr* de resíduo tratado (591,52%) em relação a borracha natural sem incorporação de resíduo (565%). Além disso, as amostras tratadas com 40 *phr* obtiveram valor 80%

superior às não tratadas, evidenciando a melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos por meio do tratamento alcalino proposto (Figura 6).

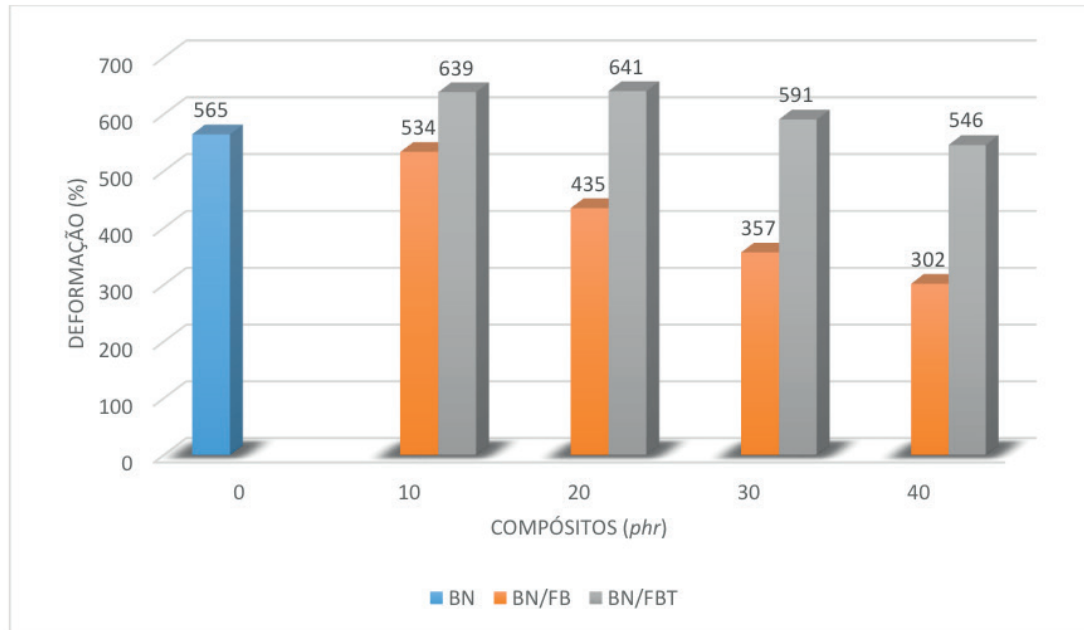


Figura 6: Deformação de ruptura da borracha natural e dos compósitos com FB e FBT.

As propriedades mecânicas são melhoradas devido a melhor aderência física entre a matriz polimérica e a carga, que é resultado de duas fases no compósito: a fase matriz e a fase particulada. A melhor adesão interfacial entre a carga e a matriz restringe a movimentação da fase matriz, que resulta na transferência de parte da tensão para o material particulado, precisando de maior energia para ocorrer o rompimento do compósito.

4 | CONCLUSÃO

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com bagaço da cana-de-açúcar foram investigadas em função da incorporação de um resíduo industrial, o bagaço de cana de açúcar. Os compósitos foram testados utilizando o bagaço com e sem o tratamento alcalino. O material produzido com 10 phr de fibra tratada obteve os melhores resultados mecânicos. No entanto, o tratamento alcalino proporcionou em todos os compósitos produzidos (10, 20, 30 e 40 phr) um aumento nas propriedades mecânicas em relação aos compósitos com bagaço não tratado. Assim, o tratamento alcalino proposto neste trabalho mostrou-se eficiente para o tratamento de fibras de bagaço de cana-de-açúcar, tornando este resíduo uma alternativa promissora para a fabricação de compósitos de borracha natural, agregando valor ao resíduo utilizado.

REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH M. **Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading.** *Composites science and technology*, v. 67, p. 1627-1639, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **"D 2240. Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness"**, (2010).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **"D 5963 Test Method for Rubber Property - Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader)"** (2010).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **"D 412 – 06^a. West Conshohocken"**, (2008).
- BRAHMAKUMAR, M. **Coconut fiber reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fiber on fiber / matrix interfacial bonding and strength of composites.** *Composites Science and technology*, v. 65, p. 563-569, 2005.
- CAO, Y. **Mechanical properties of biodegradable bagasse fiber composites reinforced with alkali before and after treatments.** *Composites Part A: Applied science and Manufacturing*, v. 37, p. 423-429, 2006.
- FORMELA, K., et al. **Processing and structure–property relationships of natural rubber/wheat bran biocomposites.** *Cellulose*, v. 23, n. 5, p. 3157-3175, 2016.
- HOSSAIN, M.K., et al. **Comparative mechanical and thermal study of chemically treated and untreated single sugarcane fiber bundle.** *Industrial Crops and Products*, v. 58, p. 78-90, 2014.
- HUANG, L. **Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fiber.** *Polymer Testing*, v. 60, p. 266-273, 2017.
- JOSEPH, K. **Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites.** *Polymer*, v. 37, n. 23, p. 5139-5149, 1996.
- KABIR, M. M. **Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites.** *Composites Part B: Engineering*, v. 53, p. 362-368, 2013.
- LIGHT, S.M., et al. **Polypropylene composites reinforced with biodegraded sugarcane bagasse fibers: Static and dynamic mechanical properties.** *Materials Research*, v. 19, p. 75-83, 2016.
- MOTAUNG, T.E. **Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse.** *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 472-477, 2015.
- MOUBARIK, A. **Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse and Their Applications cellulose fibers as a reinforcing agent in low density polyethylene.** *Composites Part B: Engineering*, v. 52, p. 233-238, 2013.
- NETO, W. P. F., et al. **Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls.** *Carbohydrate polymers*, v. 153, p. 143-152, 2016.
- PONGDONG, W., et al. **Property correlations for dynamically cured rice husk ash filled epoxidized natural rubber/thermoplastic polyurethane blends: Influences of RHA loading.** *Polymer Testing*, v. 53, p. 245-256, 2016.
- SANCHEZ, E. **Unsaturated Polyester Resin Composite with Sugar Cane Bagasse: Influence of Treatment on the Fibers Properties.** *Polímeros*, v. 20, p. 194-200, 2010.

SILVA, D. C., et al. **Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars Obtained using sugarcane industry residues.** Bioresource Technology, v. 237, p. 213-221, 2017.

TEIXEIRA, S.R., et al. **Sugarcane bagasse ash as a potential replacement quartz in red ceramic.** Journal of the American Ceramic Society, v. 91, p. 1883-1887, 2008.

WESTERLIND, B.S. **Surface energy of untreated and surface-modified cellulose fibers.** Journal of Applied Polymer Science, v. 36, p. 523-534, 1988.

SOBRE O ORGANIZADOR

Alexandre Igor Azevedo Pereira - é Engenheiro Agrônomo, Mestre e Doutor em Entomologia pela Universidade Federal de Viçosa. Professor desde 2010 no Instituto Federal Goiano e desde 2012 Gerente de Pesquisa no Campus Urutaí. Orientador nos Programas de Mestrado em Proteção de Plantas (Campus Urutaí) e Olericultura (Campus Morrinhos) ambos do IF Goiano. Alexandre Igor atuou em 2014 como professor visitante no John Abbott College e na McGill University em Montreal (Canadá) em projetos de Pesquisa Aplicada. Se comunica em Português, Inglês e Francês. Trabalhou no Ministério da Educação (Brasília) como assessor técnico dos Institutos Federais em ações envolvendo políticas públicas para capacitação de servidores federais brasileiros na Finlândia, Inglaterra, Alemanha e Canadá. Atualmente, desenvolve projetos de Pesquisa Básica e Aplicada com agroindústrias e propriedades agrícolas situadas no estado de Goiás nas áreas de Entomologia, Controle Biológico, Manejo Integrado de Pragas, Amostragem, Fitotecnia e Fitossanidade de plantas cultivadas no bioma Cerrado.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Argila aniônica 76
Astronomia 19, 20, 21, 23, 27, 28
Ativação ácida 88, 90

B

Biocompósitos 225

C

CCT 203, 209
Cerâmica dielétrica 203
Combustível 119
Compósitos poliméricos 155

D

Dissipação de calor 63

E

Eclipses 19, 20
Educação em tempo integral 29
Eletrofiação 9, 132
Embalagem 101, 106, 107
Ensino de matemática 29
Ergosterol 120, 121, 122, 123, 127, 128, 129
Espectrofotometria 120, 125
Etanol 109, 114, 115, 118, 119, 184, 185, 187, 188, 191

F

Filmes 173, 174, 193
Filmes poliméricos 193
Formação de professores 41

G

Ganodermalucidum 130

M

Método Sol-Gel 144, 203, 205, 206
Modelagem 63

N

Nanofibras 134, 136

O

Oficina 14, 16, 18
Ondulação geoidal 6, 10, 11

Origami modular 29

P

Padrão 10, 51, 126

Perfilamento laser 1

Perovskita 203, 204, 205, 206, 209, 210, 211

Potenciação 51

Proporção 51, 61

S

Sabonetes 101

Semicondutor 143

Simulação computacional 63

Sohxlet 120, 121

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-587-7



9 788572 475877