

Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)



Atena
Editora

Ano 2020

Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)



Atena
Editora

Ano 2020

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Karine de Lima

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



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

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

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

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

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

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

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

Ciências Biológicas e da Saúde

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

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

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

Conselho Técnico Científico

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

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

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
 (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

E93 Evolução na ciência e engenharia de materiais [recurso eletrônico] /
 Organizador Henrique Ajuz Holzmann. – Ponta Grossa, PR:
 Atena Editora, 2020.

Formato: PDF
 Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
 Modo de acesso: World Wide Web
 Inclui bibliografia
 ISBN 978-85-7247-921-9
 DOI 10.22533/at.ed.219201601

1. Engenharia de materiais – Pesquisa – Brasil. I. Holzmann,
 Henrique Ajuz.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

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

APRESENTAÇÃO

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

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

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

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

Boa leitura!

Henrique Ajuz Holzmann

SUMÁRIO

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

CAPÍTULO 6 63

DETECÇÃO ESPECÍFICA DE SCHISTOSOMA MANSONI EM LCR USANDO UM BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE DNA BASEADO EM NANOPARTICULAS DE OURO E MERCAPTOSILANO

Giselle Soares dos Santos
César Augusto Sousa de Andrade
Fábio Lopes de Melo
Maria Danielly Lima de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.2192016016

CAPÍTULO 7 73

PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS BIOMIMÉTICOS A PARTIR DE UM NOVO SISTEMA DE *ELECTROSPINNING* PARA ENGENHARIA DE TECIDOS DOS MENISCOS DO JOELHO

Thiago Domingues Stocco
Anderson de Oliveira Lobo

DOI 10.22533/at.ed.2192016017

CAPÍTULO 8 87

PLATAFORMA NANOSTRUTURADA BASEADA EM APTÂMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A

Maurília Palmeira da Costa
Ítala Gabriela Tavares Lima
Idjane Silva de Oliveira
Cesar Augusto Souza de Andrade
Maria Danielly Lima de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.2192016018

CAPÍTULO 9 96

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PLA/ZNO POR REOLOGIA E NMR NO DOMÍNIO DO TEMPO

Amanda Ramos Aragão Melo
José Carlos Dutra Filho
Maria Inês Bruno Tavares

DOI 10.22533/at.ed.2192016019

CAPÍTULO 10 108

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE CÁLCIO E BÁRIO EM COMPOSIÇÕES DE PEROVSKITAS $TR_{(1-x)}M_xO_3$ (TR= PR, GD), (M = CA, BA) (X= 0,2) NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Cássia Carla de Carvalho
Anderson Costa Marques
Symone Leandro de Castro
Davidson Nunes de Oliveira
Filipe Martel de Magalhães Borges
Alexandre de Sousa Campos

DOI 10.22533/at.ed.21920160110

CAPÍTULO 11 119

CERÂMICAS AVANÇADAS: PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS TERRA RARA-NÍQUEL

Bruna Niccoli Ramirez
Márcia Tsuyama Escote

DOI 10.22533/at.ed.21920160111

CAPÍTULO 12 133

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160112

CAPÍTULO 13 146

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160113

CAPÍTULO 14 153

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160114

CAPÍTULO 15 160

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160115

CAPÍTULO 16 170

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160116

CAPÍTULO 17 187

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160117

CAPÍTULO 18 201

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

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160118

CAPÍTULO 19 207

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

Bruna Horta Bastos Kuffner
Gilbert Silva
Carlos Alberto Rodrigues
Geovani Rodrigues

DOI 10.22533/at.ed.21920160119

CAPÍTULO 20 212

IMPROVEMENT OF TITANIUM SURFACE WITH PLASMA NITRIDING TREATMENT

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160120

CAPÍTULO 21 226

AValiação de termofosfatos de alumínio com a adição de escória siderúrgica

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

DOI 10.22533/at.ed.21920160121

CAPÍTULO 22 236

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

Wellington Bruno Silva de Jesus
Alacid do Socorro Siqueira Neves
Emanuel Negrão Macêdo
José Antônio da Silva Souza
Luiz Felipe Silva Pereira
Roseane de Lima Silva
Verônica Scarpini Cândido
Antonio Lourenço da Costa Neto
Raimunda Figueiredo da Silva Maia
Daniel José Lima de Sousa

DOI 10.22533/at.ed.21920160122

CAPÍTULO 23 242

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

Simone Silva Neves
Filipe Mattos Gonçalves
Júnia Soares Alexandrino
Telma Ellen Drumond Ferreira

DOI 10.22533/at.ed.21920160123

SOBRE O ORGANIZADOR..... 254

ÍNDICE REMISSIVO 255

INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO DE FIBRAS VEGETAIS NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E MORFOLOGIA DA FRATURA DE COMPÓSITOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E ALINHADAS

Data de aceite: 08/01/2020

Fábio Santos de Sousa

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia civil
Belém - Pará

Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia de recursos Naturais da Amazônia
Belém - Pará

Luciano Monteiro Almeida

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia de recursos Naturais da Amazônia
Belém - Pará

Roberto Fujiyama

Universidade Federal do Pará, Departamento de Engenharia Mecânica
Belém - Pará

RESUMO: Atualmente, pesquisas relacionadas a fabricação de materiais compósitos reforçados com fibras naturais tem aumentado devido à possibilidade de redução de custos de produção e permitir boas propriedades mecânicas em relação às fibras sintéticas. Este trabalho tem como objetivo a produção de materiais compósitos com fibras naturais contínuos e alinhados para avaliar a relação entre o espaçamento das fibras e a resistência à tração.

Os materiais compósitos foram processados utilizando as fibras de sisal com resina tereftálica. Além disso, as amostras foram caracterizadas com objetivo conhecer resistência mecânica, onde foram submetidos ao ensaio de tração de acordo com ASTM D3039. A amostra foi reforçada com uma camada de fibras igualmente espaçadas (monocamada), onde para cada compósito determinou-se espaçamentos entre as fibras de 1,5 mm e 2,5 mm. Foram também obtidas imagens em microscopia para avaliar o aspecto da superfície da fratura. Os resultados mostram maior resistência obtida por outros pesquisadores em compósitos com fibras curtas e não orientadas. Observações microestruturais revelaram uma adesão efetiva entre as fibras e a matriz, o que contribuiu para o desempenho mecânico de compósitos com fibras de espaçamento menores.

PALAVRAS-CHAVE: espaçamento de fibra, fibras naturais, fibras de sisal, propriedades mecânicas.

INFLUENCE OF VEGETABLE FIBER SPACING ON RESISTANCE TO TRACTION AND MORPHOLOGY OF CONTINUOUS AND ALIGNED FIBER COMPOSITES

ABSTRACT: Currently, research related to the manufacture of composite materials reinforced with natural fibers has been increasing due to the possibility of reducing production costs,

and enable good mechanical properties compared to synthetic fibers. This work aims at the production of composite materials with continuous and aligned natural fibers to evaluate the relationship between the fibers spacing and tensile strength. The composite materials was processed using the fibers sisal with terephthalic resin. In addition, the samples were characterized with aim know to resistance to stress where were submitted in the tensile test, accordance with ASTM D3039. The specimen were reinforced with one layer of equally spaced fibers (monolayer) where each composite had three spacing of 1 mm, 1.5 mm and 2.5mm between fibers. It was also obtained images in microscopy to evaluate the aspect of surface of fracture. The results show a higher resistance obtained by other researchers in composites with short fibers and non-oriented. Microstructural observations revealed an effective adhesion between the fibers and the matrix, which contributed to the mechanical performance of composites with smaller spacing fibers.

KEYWORDS: fiber spacing, natural fibers, sisal fibers, mechanical properties.

1 | INTRODUÇÃO

A compreensão das características de tração e comportamento de fratura de compósitos com fibras longas alinhadas s tem sido objeto de intensa investigação há muito tempo. Isto é demonstrado pelas pesquisas que descrevem fratura da matriz, propriedades de interface entre fibra e matriz. Essas análises têm grande relevância para caracterizar a resposta do compósito. As investigações mecânicas mostraram que o acompanhamento da deformação e fratura de materiais compósitos são influenciados pelas propriedades das fibras.

As fibras naturais têm se destacado atualmente devido à condição de poder substituir totalmente ou parcialmente as fibras sintéticas. As fibras naturais comumente utilizadas em aplicações de compósitos são as de caule e as de folha (fibras duras) com fibras como cânhamo, juta, linho, kenaf ou sisal (Rouison et al., 2004). Entre as vantagens em relação aos reforços sintéticos estão, a baixa densidade, biodegradabilidade e baixo custo (Andrade, 2007). A caracterização de compósitos com fibras naturais ainda são poucos estudados comparados com fibras sintéticas. A forma com que a fibra encontrasse dentro da matriz é de grande relevância para as propriedades mecânicas. Além disso, os espaçamentos de fibras juntamente com a fração mássica de fibras influenciam diretamente nas propriedades elásticas do compósito (Costa et al, 2014; Silva, 2014; Sergio N. Monteiro, 2006; Gaffney e Botsis ,1999)

Para relacionar o comportamento de fibras naturais ao comportamento geral destes materiais compósitos faz-se necessário investigar a influência dos mesmos. Assim, é uma formidável tarefa para determinar as contribuições das propriedades mecânicas das fibras interagindo com a matriz. Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo desenvolver compósitos de resina poliéster tereftálica e fibras de sisal longas continua e alinhadas, variando o espaçamento entre fibras e avaliando o

comportamento mecânico dos mesmos através de ensaios de tração.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho utilizaram-se as fibras longas de Sisal na condição de como recebidas sem qualquer tratamento superficial Figura (1). Para fase matriz do compósito utilizou-se resina poliéster tereftálica insaturada fabricada pela Ara Química S.A. sob a denominação comercial de Arazyn AZ 1.0 # 34. O agente de cura utilizado foi o peróxido de MEK (PERMEC D-45), nas proporções de 1% (v/v).



Figura 1. Fibras de sisal *in natura*.

Fonte: Autor.

2.2 Metodologia

Antes do processo de fabricação, houve a seleção de fibra de acordo com o comprimento. Após, começou a definir primeiro o espaçamento entre as fibras de 1,5 mm e 2,5 mm para cada tipo de compósito, aplicando uma tensão para manter o alinhamento em molde de base de madeira e laterais de miriti. Em seguida, a resina tereftálica foi lentamente vazada para dentro do molde produzindo uma placa compósita que foi cortada em quatro amostras idênticas Figuras (2) e (4).



Figura 2. Molde para confecção dos compósitos.

Após esta etapa, a placa ficou 4 meses de cura para posterior corte nas dimensões da norma. Neste trabalho foram examinadas duas configurações de espaçamento de fibras. O primeiro foi um compósito com uma camada (monocamada) de fibras igualmente espaçadas sob uma tensão para manter o alinhamento. A Figura (3) mostra o esquema dos procedimentos realizados neste trabalho.

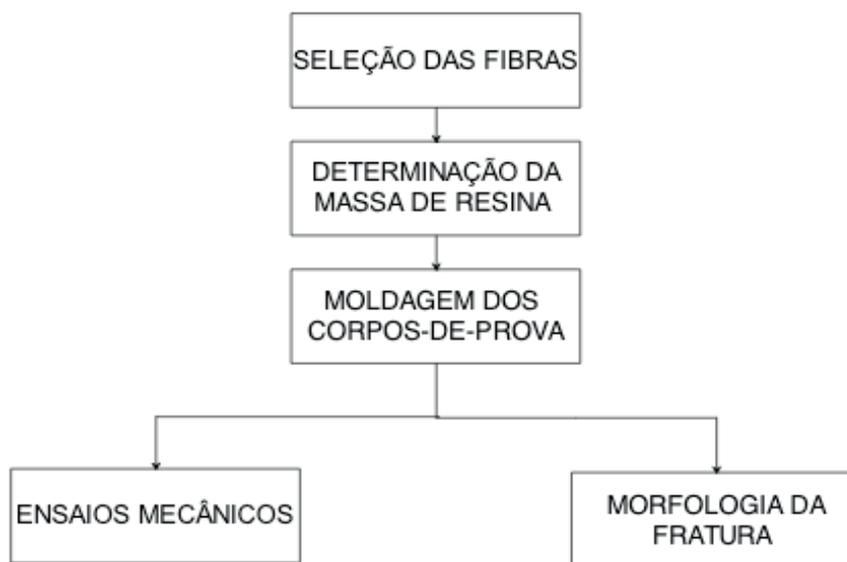


Figura 3 – Fluxograma dos procedimentos experimentais

Depois de curar as placas, fizeram-se as medições de acordo com ASTM D3039. As amostras foram caracterizadas com o objetivo de conhecer a resistência à tração.

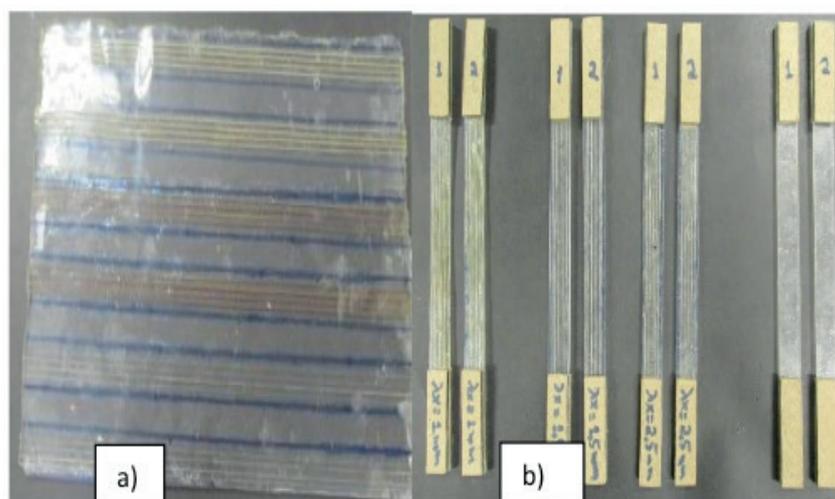


Figura 4. Placa (a) e (b) corpos de provas após o corte de acordo com a norma ASTM 3039(b).

Os teores de fibras, medidos no material processado através da Eq.1 para cálculo da fração mássica de cada espaçamento, onde W_f é fração mássica de fibras, w_f é massa de fibras e w_c é massa do compósito.

$$W_f = \frac{w_f}{w_c} \quad (1)$$

2.3 Ensaio de tração

As amostras foram ensaiadas em Máquina de Ensaio Universal AROTEC WDW 100E Fig. (5), a uma velocidade de ensaio de 2 mm/min e comprimento útil para medição entre garras de 140mm. Os ensaios foram realizados em, sendo ensaiados 08 corpos de prova de cada condição.



Figura 5. Máquina de Ensaio Universal AROTEC WDW 100E.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaio de tração

Os resultados de resistência à tração dos compósitos poliméricos com fibra de sisal mostraram que as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com o espaçamento de fibras. Os melhores resultados foram para o espaçamento entre fibras de 1,5mm com resistência a tração de 26,32 MPa, em que houve um aumento da rigidez do compósito. Para o espaçamento de 2,5 mm entre fibras obteve a resistência à tração de 17,5MPa. A Tabela 1, a Fig. (6) mostram os resultados obtidos nos ensaios de tração.

Espaçamento λ_x (mm)	Propriedades do compósito			
	Fração mássica de fibras (wt%)	Resistência à tração (MPa)	Deformação (%)	Módulo E (GPa)
1,5	0,78	26,32	4,522	1,106
2,5	0,57	17,5	1,679	0,986

Matriz	0	23,19	4,996	0,964
--------	---	-------	-------	-------

Figura 5. Máquina de Ensaio Universal AROTEC WDW 100E

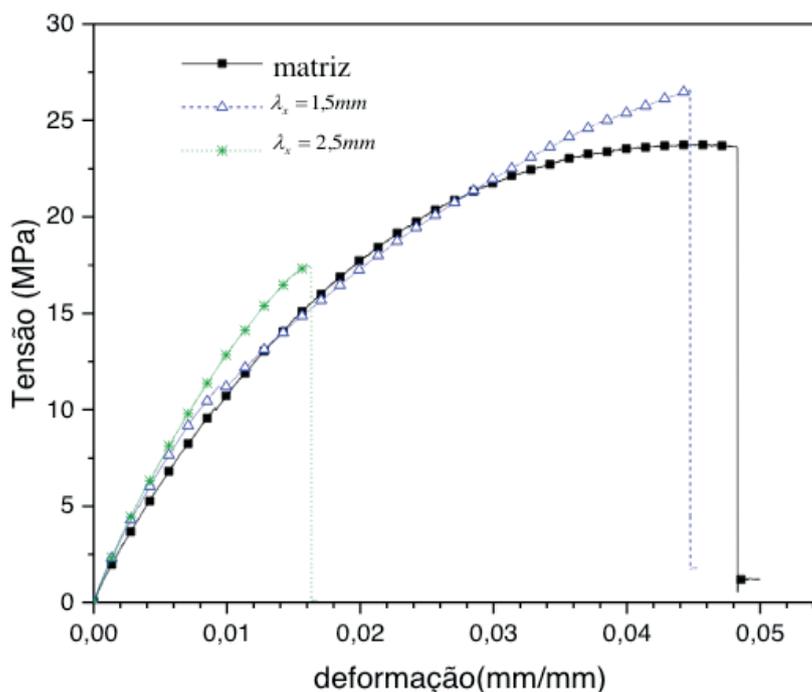


Figura 6. Gráfico tensão x deformação para os compósitos estudados

A partir dos resultados de tensão máxima, percebe-se que o melhor espaçamento para este compósito é o $\lambda_x = 1,5$ mm Fig. (6), ou seja, aquele que possui porcentagem mássica de fibras de 0,78 wt %. Este proporcionou um aumento em torno de 50,4 % na resistência à tração e em torno de 12,17 % no módulo de elasticidade quando comparado ao compósito reforçado com 0.57 wt % de espaçamento de fibras $\lambda_x = 2,5$ mm. Quando comparamos as propriedades desses compósitos contendo $\lambda_x = 1,5$ mm com as propriedades da matriz pura, este aumento é maior, sendo ~13,5 % na resistência à tração e ~ 14,73 % no módulo de elasticidade. Para o espaçamento entre fibras de 2,5mm houve uma diminuição da resistência em torno de 32,51 % comparado com a matriz pura, já o módulo de elasticidade aumentou ~2,82%.

Gaffney e Botsis (1999) observaram o mesmo comportamento para compósitos com matriz epóxi reforçados fibras de vidro com contínuas e alinhadas, com menores espaçamentos de resultou em maior resistência mecânica. Sergio N monteiro *et al*, (2006) avaliaram a influência da fração mássica fração mássica de fibras, onde variaram de 5 a 30% a fração mássica de fibras de curauá onde obtiveram os melhores resultados para compósitos com 20%, porém nas suas pesquisas não houve controle de espaçamento entre fibras.

3.2. Morfologia da superfície de fratura

As superfícies de fratura das amostras de com espaçamento entre fibras de λ_x

=1,5 mm e $\lambda_x = 2,5$ mm submetidas ao ensaio de tração foram analisadas por imagens obtidas através de uma máquina fotográfica de alta resolução. A Figura. (7) mostra as imagens das superfícies para os materiais $\lambda_x = 1,5$ mm e $\lambda_x = 2,5$ mm.

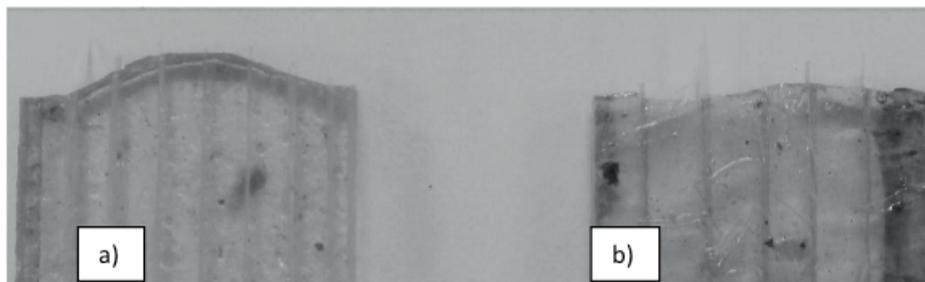


Figura 7. Imagens das fraturas para os materiais $\lambda_x = 1,5$ mm e $\lambda_x = 2,5$ mm.

Nas fotos da Figura. (8), observa-se que a fratura no corpo de prova com espaçamento de $\lambda_x = 2,5$ mm foi perpendicular à direção da aplicação do carregamento, característica de fratura frágil, falha parcial de fibras de sisal. Podem ser observadas a poucos de vazios e a ausência de fibras arrancadas (pull out), característica de boa adesão interfacial, além disso, observando a Figura. (8) é possível identificar vários pontos de início de fratura ou linhas de propagação de trinca em cada fibra, para o compósito com espaçamento de 2,5 mm. Desta forma, observada na região de fratura frágil indicando que a falha ocorreu com propagação rápida de trincas.



Figura 8. Superfície de fratura para os compósitos com espaçamento entre fibras de 2,5 mm ($\lambda_x = 2,5$ mm).

Com a diminuição do espaçamento de fibras ($\lambda_x = 1,5$ mm) Fig.(9), ou seja, a fração mássica maior, houve o aumento de fratura das fibras e uma fratura moderadamente dúctil, caracterizada pela maior deformação do compósito, além disso, pode ser observado a nucleação da trinca na fibra central do compósito. Esta análise explica os resultados obtidos dos ensaios de tração das Figura 6 e Tabela 1.



Figura 9. Superfície de fratura para os compósitos com espaçamento entre fibras de 2,5mm ($\lambda_x = 2,5$ mm)..

4 | CONCLUSÕES

Compósitos fabricados com fibras contínuas e alinhadas de sisal com espaçamento entre fibras de 1,5mm apresentaram resistência à tração superior ao de outros compósitos poliméricos reforçados, até mesmo do matriz poliéster. A partir de 2,5 de espaçamento entre fibra de sisal há um decréscimo da resistência mecânica de 32% em relação a matriz. O fator espaçamento de fibras assim como o alinhamento contribuem para maior resistência dos compósitos, além do aumento da rigidez.

A análise da superfície de fratura dos corpos de prova indicou que a fratura dos compósitos com espaçamento de fibras de 1,5 mm teve início de propagação de trilha na fibra central propagando-se para demais fibras levando o colapso da matriz polimérica e conseqüentemente das fibras, possibilitando alcançar maior resistência à tração, o que caracterizou-se um reforço mecânico mais eficiente que com espaçamento de fibras de 2,5mm, onde a propagação se deu de maneira uniforme ocasionado uma fratura frágil no compósito

REFERÊNCIAS

ASTM - D3039/D3039M-08 “Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials”.

ANDRADE, S.M.C. **Avaliação de polietileno reciclado carregado com fibra de palma para confecção e módulo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, 2007, 80 p. UFPA.

D. S. COSTA, W. R. BANNA, D. da S. COSTA e J. A. S. SOUZA. **Laminados De Matriz Polimérica E Fibras De Bambu Contínuas E Alinhadas**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química CobeQ, 2014.

ROUISSON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. **Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation**. *Composites Science and Technology*, n.64, p. 629-644, 2004.

SERGIO N. MONTEIROA, REGINA COELI M. P. AQUINOB, FELIPE P. D. LOPESA, EDUARDO A. DE CARVALHOA, JOSÉ ROBERTO M. D'ALMEIDAC. **Comportamento Mecânico e Características**

Estruturais de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas e Alinhadas de Curauá. Revista Matéria, v. 11, n. 3, pp. 197 □ 203, 2006.

SILVA, I. L. A. **Propriedades E Estrutura De Compósitos Poliméricos Reforçados Com Fibras Contínuas De Juta** .Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro , Campos Dos Goytacazes – Rj ,2014.

K.M. Gaffney, J. Botsis .**Deformation and fracture of a uniaxially reinforced composite material** Compos Sci Technol, 59 (12) (1999), pp. 1847–1859

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS COM FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS CONTÍNUAS E ALINHADAS

Data de aceite: 08/01/2020

Luciano Monteiro Almeida

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Belém – Pará

César Tadeu Nasser Medeiros Branco

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Belém – Pará

Douglas Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Belém – Pará

Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Belém – Pará

Roberto Tetsuo Fujiyama

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Belém – Pará

RESUMO: As pesquisas e aplicações de materiais tem se tornado amplamente diversificadas em inúmeros setores, principalmente aqueles que demandam interesses tecnológicos e ambientais. A alternativa de mistura de reforços híbridos em

compósitos é muito vantajosa, pois permite projetar e modelar laminados específicos com desempenho mecânico de acordo com as necessidades do produto final. Esta pesquisa tem como principais objetivos avaliar o método de fabricação de compósitos laminados contínuos e alinhados, avaliar os teores de fibras de juta e vidro dentro da matriz de poliéster e correlacioná-los com os resultados de ensaios mecânicos de tração. A metodologia consistirá na fabricação de três compósitos laminados com a configuração de camadas de vidro/vidro/vidro, juta/juta/juta e híbridos de juta/vidro/juta em resina poliéster insaturada. Os compósitos fabricados foram avaliados através da verificação das propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade e mostrou que o laminado de vidro/vidro/vidro teve melhor resultado, seguido de juta/vidro/juta e juta/juta/juta. As morfologias e principais mecanismos de falhas dos compósitos foram analisados por fractografia e mostraram que para o laminado de juta/juta/juta o processo predominante foi o arrancamento; juta/vidro/juta, delaminação e rompimento da fibra e vidro/vidro/vidro, pulverização da matriz.

PALAVRAS-CHAVE: Laminados, Híbrido, Compósito, Fibra de vidro, Fibra de Juta.

HYBRID POLYMERIC COMPOSITIONS WITH CONTINUOUS AND ALIGNED NATURAL AND

ABSTRACT: The researches and application of materials has become widely diversified in numerous sectors, mainly those that demand technological and environmental interests. The combination alternative of hybrid reinforcements in composites is very advantageous, because It lets you design and to model specify laminates with mechanical performance according to the needs of the final product. This research has as main objectives to evaluate the method of manufacturing the continuous and aligned laminates composite, to measure the fiber contents of jute and glass reinforced polyester matrix and correlate them with the results of tensile test. The methodology consisted of three laminated plates with a glass/glass/glass, jute/jute/jute and jute/glass/jute layer configuration in unsaturated polyester resin. The manufacture composites were evaluated by checking the mechanical properties of tensile strength and Young´s modulus and showed that the glass/glass/glass laminate had the best result, followed by jute/glass/jute and jute/jute/jute. The morphologies and main failure mechanisms of the composites were analyzed by fractography and demonstrated that for the jute/jute/jute laminate the predominant process was the pull-out, jute/glass/jute, delamination and breaking of the fiber and glass/glass/glass, matrix spraying.

KEYWORDS: Lamintates, Hybrid, Composite, Fiberglass, Jute fiber.

1 | INTRODUÇÃO

As pesquisas e aplicações de materiais tem se tornado amplamente diversificadas em inúmeros setores, principalmente aqueles que demandam interesses tecnológicos e ambientais. Neste sentido os estudos sobre novos materiais que atendam o avanço tecnológico se fazem necessário. A possibilidade destes novos materiais induzem pesquisadores a buscarem na conjugação ou união de um ou mais elementos características desejadas não obtidas com a utilização de um só elemento constituinte do material (Leão, 2008).

Atualmente, os compósitos reforçados com fibras naturais começaram a ganhar simpatia e atenção em aplicações de engenharia. Propriedades físicas como baixa densidade e custo atrativo e rentável, além do fato destas advirem de fontes renováveis e serem biodegradáveis, são os aspectos mais importantes na escolha destes materiais como reforço em uma matriz (Joshi et al, 2004).

Deste modo, inúmeras matérias-primas de origem vegetal vêm sendo utilizadas na indústria em substituição às fibras de vidro, às poliméricas, de amianto entre outras. As principais utilizações de fibras naturais em compósitos é a produção de componentes sem função estrutural, tal como peças do interior ou do acabamento de automóveis (Pou et al, 2001). Este artigo se propõe apresentar os resultados dos ensaios de tração dos laminados fabricados com as seguintes configurações: juta/juta/juta, juta/vidro/juta e vidro/vidro/vidro e relacioná-los com a metodologia de fabricação aos principais mecanismos de fraturas.

2 | RESINA POLIÉSTER, FIBRA DE JUTA, FIBRA DE VIDRO E COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS.

A resina poliéster é uma classe de material obtida através da reação de condensação entre um poliálcool e um ácido policarboxílico. Possui características versáteis, sendo encontrada comercialmente na forma de fibras, plásticos, filmes e resinas. Conforme a ausência e presença de duplas ligações entre os átomos de carbono, as resinas podem ser classificadas em insaturadas e saturadas. O poliéster saturado dá origem à polímeros de natureza termoplástica enquanto que o insaturado sofre reações de cura originando resina termofixa ou termorrígida (Barros, 2006).

A juta é uma fibra têxtil vegetal que foi introduzida no Brasil pelos japoneses e tornou-se uma das principais atividades econômicas das populações ribeirinhas da região amazônica, sendo um fator fundamental da fixação de mais de 15 mil famílias no campo.

Esta fibra detém, em comparação as outras fibras naturais, o potencial de aplicação melhor, a juta (*Corchorus capsularis*), cultivada em climas úmidos e tropicais na região norte do país, produz uma fibra de alta resistência, que quando misturada a polímeros, pode dar origem a produtos com menor densidade, podendo apresentar elevada aplicabilidade (Neto et al., 2007). A Tabela (1) descreve as propriedades mecânicas da fibra de juta adaptada de (Bledzi; Gassan, 1999).

Propriedades	JUTA
Densidade (g/cm ³)	1,3
Alongamento %	1,5-1,8
Resistência à Tração (MPa)	393-773
Módulo de Elasticidade (Gpa)	26,5

Tabela 1. Propriedades da fibra de juta.

A fibra de vidro é o mais aplicado em matrizes poliméricas, por causa de inúmeros fatores como, principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração, e elevada inércia química. Em contrapartida, estas mesmas fibras possuem baixo módulo de elasticidade, auto-abrasividade e baixa resistência à fadiga (Levy-Neto; Pardini,2006). Além do mais, possuem excelente adesão com a matriz, boas propriedades dielétricas, elevado alongamento na ruptura, alta resistência à tração (comparada com fibras têxteis), resistência ao calor e ao fogo, resistência à umidade e coeficiente de dilatação linear térmico muito baixo (Bledzki; Reihmane; Gassan, 1996).

A constituição da fibra de vidro pode variar expressivamente de acordo com suas propriedades como observado na Tab. (2). As fibras do tipo S têm dificuldade característica de serem estiradas devida a pequena faixa de temperatura para a

formação do filamento e, conseqüentemente, mais energia refletindo em maior custo de fabricação (Levy-Neto; Pardini, 2006).

Propriedades	VIDRO E	VIDRO S	VIDRO AR
Massa Específica (g/cm ³)	2,54	2,55	2,70
Módulo de Elasticidade (GPa)	70	86	75
Resistência à Tração (GPa)	2,40	2,80	1,70
Módulo Específico (Mm)	27	34	34
Preço (US\$)/kg	1,65-2,20	13,0-17,5	-
Preço(US\$)/kg tecido	10-20	20-40	-

Tabela 2. Propriedades dos tipos de fibras de vidro utilizadas em materiais compósitos.

O método de hibridização de fibras naturais com fibra de vidro é um artifício para incrementar as propriedades mecânicas dos compósitos laminados com reforços de fibras vegetais, sendo que o grau de resistência depende do design e da construção do material compósito (John; Thomas, 2008).

Os compósitos híbridos com maior teor volumétrico de fibras de vidro apresentaram maior resistência à tração, que foi atribuído ao fato de que o modo de falha das amostras foi precedido pela falha da fibra de vidro, que apresentava um menor alongamento na ruptura (John; Naidu, 2004).

O comportamento mecânico de resistência ao impacto do laminado híbrido banana/vidro foi descrito que os seus maiores valores ficaram atrelados ao aumento de quantidades de mantas e quando as mantas estão intercaladas por causa da espessura de cada manta. Explica-se pelo fato que, entre as lâminas, há um acúmulo de resina poliéster, e a trinca no compósito altera de direção quando encontra a barreira mecânica do reforço e propaga-se através da matriz em modo paralelo às fibras (Joseph *et al.*, 2008).

Nesta perspectiva, os compósitos de matriz poliéster reforçados com a configuração híbrida palha/algodão tiveram suas propriedades analisadas e comparadas com as de fibras de vidro e chegou-se à conclusão que apesar dos compósitos reforçados com fibras vegetais apresentarem resultados inferiores em tração, os mesmos podem possuir elevada importância em decorrência do fator de custos da matéria-prima, e em aplicações que necessitem de alta resistência ao impacto e desempenho modesto em demais solicitações mecânicas (Mwaikambo; Bisanda, 1999).

3 | METODOLOGIA

Nesta seção serão discutidas as etapas de montagem e preparação das lâminas de vidro e juta, passando pelo processo de fabricação e configuração dos laminados, corte e confecção dos corpos de prova até os ensaios mecânicos de tração e análise das superfícies de fratura.

As fibras de juta foram adquiridas no comércio de Belém em forma de tecidos, assim como as de vidro. Os tecidos de jutas e vidro foram desfiados. Os fios, por sua vez, passaram por um processo de seleção e separação visual, cortados manualmente (com tesoura) seguindo os comprimentos de 280 mm.

Os fios de juta e vidro foram selecionados e colocados no tear manual. O processo de tecelagem manual se deu com o alinhamento unidirecional de fibras de juta com ancoragem na direção transversal de fibras de sisal. O mesmo processo de fabricação para a lâmina de juta foi desenvolvido igualmente para as lâminas de vidro com ancoragem perpendicular das fibras de sisal.

Deste modo, foram desenvolvidas para cada lâmina configurações de fibras unidirecionais e contínuas de juta no sentido do urdume, ou seja, sentido da largura do tecido; e fibras de sisal com menores quantidades no sentido da trama, ou seja, do comprimento. Para o sistema com as fibras de vidro, foi seguido o mesmo processo de montagem das lâminas, só substituindo as fibras juta pelo as de vidro. A Fig. (1) tem-se ilustrado a preparação no tear manual das lâminas de fibras de juta e de vidro contínuas e alinhadas paralelas 0° à direção de aplicação da carga.

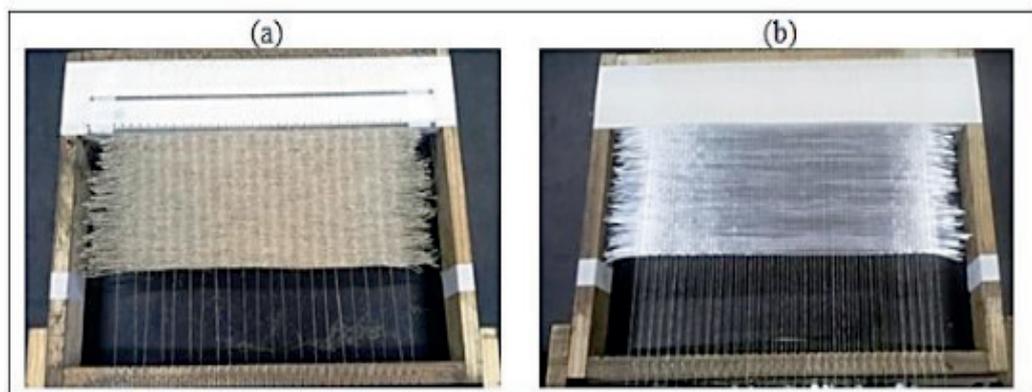


Figura 1. Preparação das lâminas de (a) juta e de (b) vidro.

Após a preparação das lâminas utilizou-se o forno em uma temperatura de 75°C para remover o teor de umidade dos tecidos unidirecional de juta durante o tempo de 7 minutos.

A fabricação dos compósitos laminados seguiu o método *Hand lay up*. Este método, bastante utilizado em laboratórios pela simplicidade onde os compósitos foram formados a partir de camadas alternadas de resina e tecido de juta ou vidro analogicamente a um “sanduíche”.

A Figura (2) tem-se, inicialmente, na confecção dos laminados foram utilizadas duas peças de madeiras com dimensões de 295 x 135 mm por 62 mm de espessura, revestidas com películas de filme de poliéster transparentes, P/ - 100 Micras, exclusivo para utilização em equipamentos de cópias. As lâminas foram cortadas com as dimensões de 295 mm por 32 mm, no intuito de obter as dimensões corretas para o processo de laminação manual.

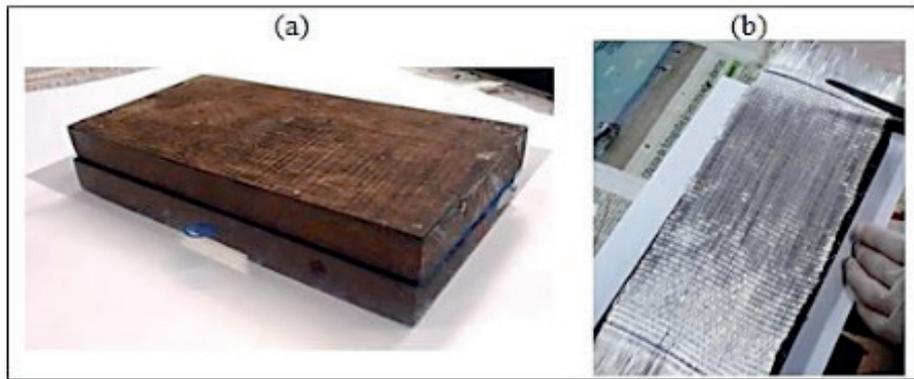


Figura 2. (a) Molde superior e inferior de madeira (b) Corte da lâmina de vidro nas dimensões do molde.

Na Figura (3) é mostrado para cada tipo de laminado confeccionado foi usada uma determinada quantidade de resina poliéster tereftálica insaturada (tipo CRISTAL) e agente de cura de peróxido de metil-etil-cetona (MEKP) com 0,7 % volume de resina que foi uniformemente distribuída por camada para garantir um padrão de fabricação das mesmas. Para a determinação da fração mássica, foi utilizado um método prático e que consistiu na pesagem de cada uma das lâminas de juta e vidro usadas para a fabricação dos compósitos laminados. Similarmente, for feito a pesagem da quantidade de resina e agente de cura no intuito de garantir a perfeita molhabilidade para as lâminas de juta e vidro, para cada configuração de compósito.

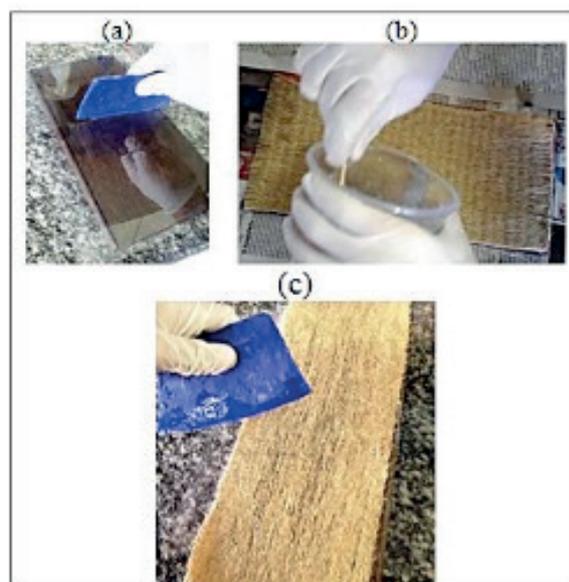


Figura 3. Processo de laminação (a) Impregnação da resina no molde revestido por uma lâmina de película transparente (b) Homogeneização manual de resina e agente de cura (c) Laminação da juta.

A Figura (4) evidencia uma esquematização da disposição do (a) compósito de Juta/Juta/juta foi fabricado com 5 (cinco) camadas intercaladas de resina poliéster, 3 (três) camadas de lâminas de juta. (b) O laminado de Juta/Vidro/Juta foi utilizado

5 (cinco) camadas intercaladas de resina poliéster, 2 (duas) camadas de lâminas de juta e 01 (uma) de camada de lâmina de vidro. (c) O compósito de vidro/vidro/vidro teve como configuração de 5 (cinco) camadas intercaladas de resina poliéster, 3 (três) camadas de lâminas de vidro.

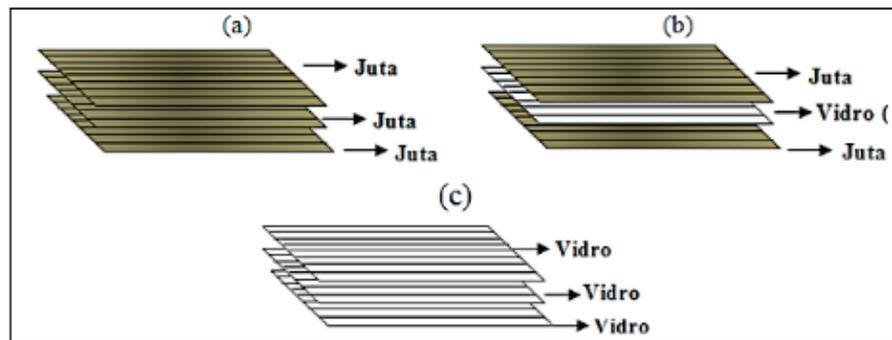


Figura 4. Esquema dos laminados (a) Compósito de Juta/Juta/Juta (b) Laminado de Juta/Vidro/Juta (c) Compósito de Vidro/Vidro/Vidro.

Posteriormente, processo de moldagem por compressão à temperatura ambiente de $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ foi realizado sob a carga de 500 kg e por 120 min na prensa hidráulica da Marcon, modelo MPH-10 t com manômetro. A Figura (5) tem-se a prensa hidráulica utilizada na compressão.



Figura 5. Prensa hidráulica utilizada na compressão.

Após esse procedimento aguardou-se uma semana para que se efetivasse a total cura do material. Após o tempo de cura completo, o compósito foi desmoldado de maneira simples retirando o molde superior e depois o inferior, retirando também a película plástica que se solta facilmente do laminado, sendo dessa forma extraído o compósito.

Posteriormente, os corpos de prova foram cortados utilizando uma bancada, conforme Fig. (6), desenvolvida exclusivamente para o corte dos laminados contendo uma máquina de corte de mármore e granito marca D'Walt, sendo fixada na bancada

através de parafusos. A bancada possuía um dispositivo de ajuste de tamanho, para possibilitar o corte de compósito com larguras diferentes.



Figura 6. Máquina utilizada no corte dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram confeccionados, conforme a norma ASTM D3039, 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 e velocidade de ensaio de 2 mm/ min. Para o ensaio de tração foram colocados tabs de duratex fixados nos corpos de prova com cola “Tek Bond” adesivo instantâneo multiuso 725 de baixa viscosidade através de ato fixatório em um torno de bancada, recomendado pela norma com o intuito de distribuir homogeneamente a colagem e evitar o esmagamento do compósito pelas garras da máquina de tração. A Figura (7) mostra a parte final de confecção e construção das amostras antes de levá-las ao ensaio de tração. Sendo que da esquerda para a direita, os três primeiros configurados com as lâminas Juta/Juta/Juta, o do meio também com três corpos de provas com Juta/Vidro/juta e o último com mais três amostras de Vidro/Vidro/Vidro, totalizando nove.

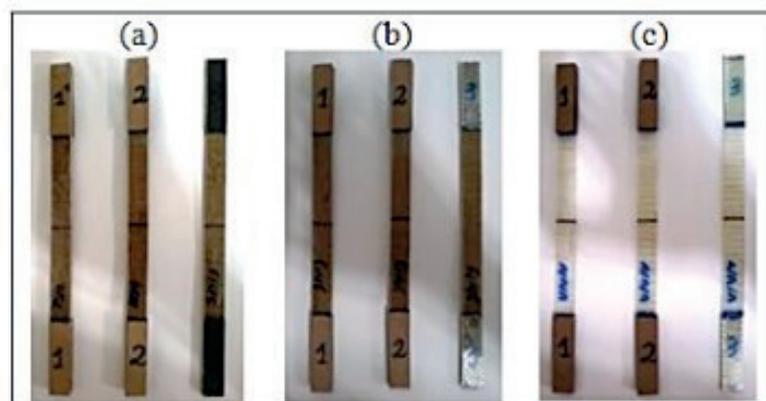


Figura 7. Corpos de prova de (a) Juta/Juta/Juta, (b) Juta/Vidro/Juta e (c) Vidro/Vidro/Vidro.

Posteriormente, 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, dentro da norma ASTM D3039.

Posteriormente, a realização do ensaio mecânico de tração a superfície de fratura de cada corpo de prova foi analisada para a verificação dos principais mecanismos de falha. As análises foram realizadas através de uma câmera fotográfica de alta resolução da superfície das seções fraturadas.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compósitos laminados foram moldados nas seguintes configurações de lâminas de juta/vidro/juta, vidro/vidro/vidro e juta/juta/juta. A Tabela (3) mostra os resultados das frações mássicas calculadas para cada laminado.

Tipo de material compósito	Número de camadas	Material	% Peso
Juta/Juta/Juta	5	Resina	83,57
	3	Juta	16,43
Juta/Vidro/Juta	5	Resina	81,52
	2	Juta	12,48
	1	Vidro	6,00
Vidro/Vidro/Vidro	5	Resina	72,56
	3	Vidro	27,44

Tabela 3. Resultados experimentais das frações mássicas.

Na Tabela (3) têm-se os valores medidos durante o processo de fabricação com os valores necessários para garantir a molhabilidade das lâminas de juta e vidro para que o material produzido apresentasse a menor quantidade de defeitos, melhor qualidade e propriedade.

Observando os valores comparativos da Tab. (3) tem-se que o material compósito Juta/Juta/Juta apresentou maior quantidade de resina em sua constituição, que deve estar associado a maior absorção de resina por parte das fibras de Juta que são mais porosas que as fibras de vidro. A quantidade de fibras entre as camadas foi maior para o compósito de vidro/vidro/vidro, seguido do compósito Juta/Vidro/Juta e Juta/Juta/Juta. As quantidades de fibras estão associadas a maior densidade de fibras na área do laminado do material compósito, que ocorreu para o material compósito vidro/vidro/vidro.

Os resultados de força máxima, alongamento na força máxima, tensão máxima e módulo de elasticidade obtidos no ensaio de tração encontram-se listados na Tab. (4) obtido para as laminados com as configurações de juta/juta/juta, juta/vidro/juta e vidro/vidro/vidro com a orientação paralelas 0° à direção de aplicação da carga 0°.

Propriedades dos compósitos	JUTA/JUTA/JUTA	JUTA/VIDRO/JUTA	VIDRO/VIDRO/VIDRO
Força Máxima (N)	3,28 ± 0,30	3,89 ± 0,21	5,35 ± 1,14
Alongamento na Força Máxima (mm)	5,74 ± 0,42	5,67 ± 1,28	7,01 ± 1,68
Tensão Máxima (MPa)	70,61 ± 5,01	86,35 ± 2,25	297,09 ± 63,49
Módulo de Elasticidade (GPa)	1,33	2,71	8,36

Tabela 4. Resultados dos ensaios de tração dos laminados.

É possível observar pela Tab. (4) que a tensão máxima foi maior para o compósito laminado na configuração de vidro/vidro/vidro seguido pelo de juta/vidro/juta e juta/juta/juta.

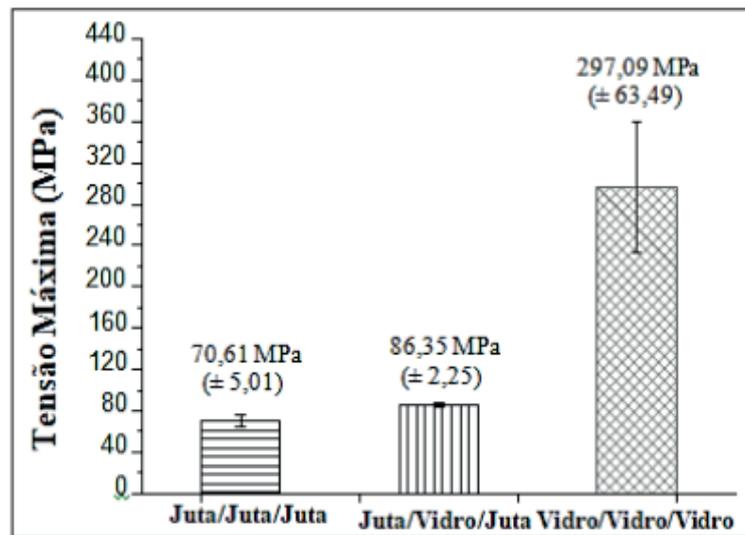


Figura 8. Tensão Máxima dos laminados.

As fibras de vidro são mais resistentes que as fibras de juta, conforme mostrado na Tab. (1) e a Fig. (8) e Fig.(9), fato que pode ter sido responsável pela maior resistência mecânica e maior rigidez do laminado reforçado pelas fibras de vidro quando comparado com o reforço unicamente de fibras de juta.

O comportamento mecânico superior dos laminados de vidro/vidro/vidro evidencia a ligação do teor de fibras que, de modo geral, propriedades superiores foram obtidas para as amostras com elevados teores para este tipo de compósito.

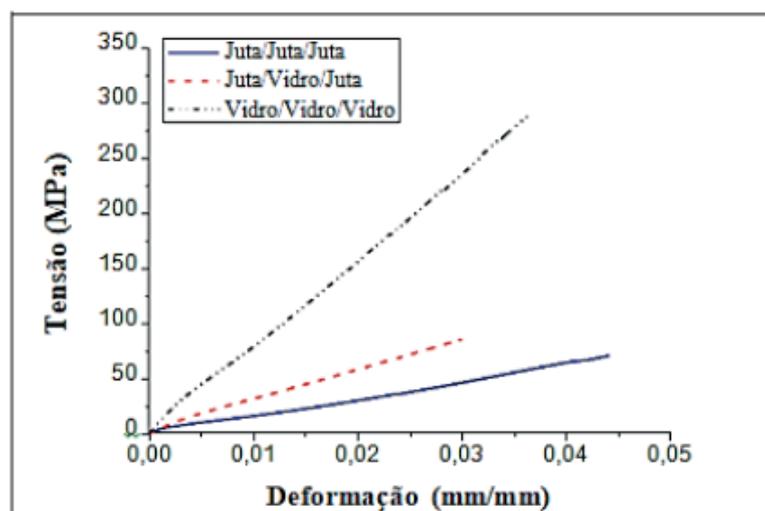


Figura 9. Comparação entre os resultados de tração dos compósitos laminados.

A razão pela qual o laminado juta/vidro/juta tenha atingido o melhor valor de

resistência em comparação ao compósito unicamente confeccionado com lâminas de juta pode ser justificada pela intercalação das lâminas de fibra de vidro entre as laminas de juta, configuração essa que reproduz o arranjo para melhor resistência que o material compósito pode apresentar intercalado, ou seja, as fibras estão contínuas e alinhadas na direção do carregamento e fortemente aderidas à matriz de lignocelulósicas.

A diferença entre os compósitos laminados de juta/juta/juta e juta/vidro/juta não foi tão significativo isto foi possivelmente devido ao fato que a fibra de menor resistência mecânica encontra-se nas superfícies do compósito; e as garras posicionadas no corpo de prova podem danificá-lo precocemente durante o ensaio mecânico de tração, influenciando nos resultados (Jawaid *et al*, 2011).

A Figura (10) descreve o aspecto da fratura e superfície do laminado de Juta/Juta/Juta ensaiado.



Figura 10. Aspecto da fratura do laminado Juta/Juta/Juta (a) Corpo de prova ensaiado (b) Superfície de fratura.

Observa-se na Fig. (10) pelas setas vermelhas que o mecanismo de fratura predominante de fratura foi pull-out, não foi observado o processo de delaminação. Algumas fibras de juta expostas indicam o arrancamento das mesmas.

A Figura (11) descreve o aspecto da fratura e superfície do laminado de Juta/Vidro/Juta ensaiado.

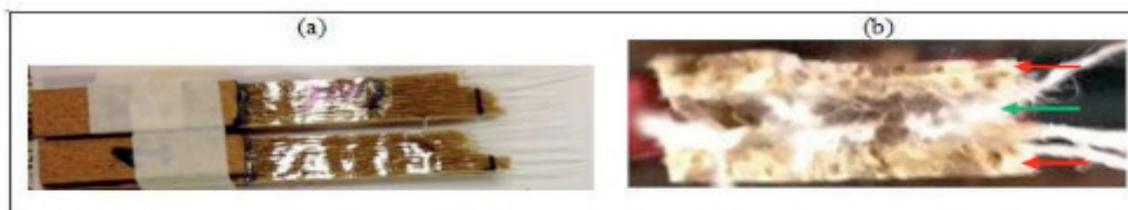


Figura 11. Aspecto da fratura do laminado Juta/Vidro/Juta (a) Corpo de prova ensaiado (b) Superfície de fratura.

A Figura (11) descreve que o processo dominante foi o de delaminação. As setas vermelhas indicam as lâminas de juta e a verde evidencia a lâmina de vidro. Na Figura (12 b) observa-se claramente as camadas que separam cada material, ou seja, a camada intercalada de lâmina de vidro.

A Figura (12) descreve o aspecto da fratura e superfície do laminado de Juta/Vidro/Vidro ensaiado.



Figura 12. Aspecto da fratura do laminado Vidro/Vidro/Vidro ensaiado.

Na Figura (12) da amostra de vidro não foi possível a análise da superfície de fratura devido a pulverização da matriz, não havendo processo de pull-out.

5 | CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido tinha como objetivo analisar o comportamento mecânico de tração dos laminados de juta/juta/juta, juta/vidro/juta e vidro/vidro/vidro. Os resultados mostraram dentro da expectativa baseadas em literaturas pesquisadas.

O laminado híbrido de juta/vidro/juta não teve muita diferença no resultado de tração em comparação ao compósito de juta/juta/juta.

O método de fabricação mostrou-se adequado para o laminado híbrido juta/vidro/juta, porém a quantidade de fibra deve ter influenciado fortemente nos resultados dos ensaios de tração;

O Aspecto da superfície de fratura foi verificado que houve delaminação entre as camadas de juta para o laminado de Juta/Vidro/Juta após o ensaio de tração, logo o aumento do teor de fibras deverá aumentar a resistência mecânica dos sistemas híbridos.

Comparando os resultados do laminado vidro/vidro/vidro, este obteve o melhor resultado para as propriedades mecânicas, assim para o híbrido de juta/vidro/juta teve melhor rendimento em detrimento ao de juta/juta/juta, justificando que a fibra de vidro tem propriedades melhores fazendo com que influencie no rendimento do laminado fabricado.

Deste modo, este artigo tem proposta para trabalhos futuros para confeccionar outros compósitos com configurações diferentes. A substituição das fibras sintéticas em compósitos com reforços com fibras naturais reduziria muito custo e acarretaria um impulso ao desenvolvimento à economia local. O estudo em si, objetivou a pesquisa sobre a alternativa de produção de compósitos laminados híbridos.

REFERÊNCIAS

Barros, A. R. de F., 2006. **Compósitos híbridos: desenvolvimento de configuração e efeitos de umidificação**. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Bledzki, A. K.; Gassan, J., 1999. **Polymer Science Oxford**, 24, 221-274.
Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites. Vol. 23, No. 17/2004.

Jawaid, M.; Khalil, H. P. S. A.; Bakar, A. A.; Khanam, P. N., 2011. **Chemical Resistance, Void Content**

and Tensile Properties of Oil Palm/Jute Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites. Materials and Design, 32 (2), pp. 1014- 1019.

John, K; Naidu, S. V. 2004. **Tensile Properties of Unsaturated Polyester Based Sisal Fiber-Glass Fiber Hybrid**

John, M. J.; Thomas, S., 2008. **Biofibres and biocomposites.** Carbohydrate Polymers, 71, pp. 343-364.

Joseph, S; Sreekala, M. S; Koshy, P; Thomas, S., 2008. **Mechanical Properties and Water Sorption Behavior of Phenol–Formaldehyde Hybrid Composites Reinforced with Banana Fiber and Glass Fiber.** Journal of Applied Polymer Science, 109 (3), pp.1439–1446.

Joshi, S. V.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Arora, S., 2004. **Are natural fiber composites environmentally superior to glass fibre reinforced composites?** Composites Part A, Vol. 35, pp. 371-6.

Leão, M. A, 2008. **Fibras de licuri: um reforço vegetal alternativo de compósitos poliméricos.** 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Levy-neto, F., Pardini, L.C., 2006. **Compósitos Estruturais, Ciência e Tecnologia.** 1 ed., São Paulo, Edgard Blücher.

Mwaikambo, L. Y.; Bisanda, E. T. N., 1999. **The Performance of Cotton–Kapok Fabric Polyester Composites.** Polymer Testing, 18 (3), pp.181–198.

Neto, J. R. A., Carvalho, L. H., Araújo, E. M., 2007 “Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 1, p. 10-15.

Pou, J.; Boutinguiza, M.; Quintero, F.; Lusquinos, F.; Soto, R.; Perez-amor, M., 2001. **Comparative study of the cutting of car interior trim panels reinforced by natural fibers.** Journal of Laser Applications, Vol. 13, n.3, p. 90-95.

CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILTRO REDUTOR DE SULFETO DE HIDROGÊNIO E UMIDADE DO BIOGÁS

Data de aceite: 08/01/2020

Mateus Sousa Pinheiro

Universidade de Brasília, Faculdade do Gama
Brasília – Distrito Federal

Gabrielle Dias Coelho

Universidade de Brasília, Faculdade do Gama
Brasília – Distrito Federal

Maria del Pilar Hidalgo Falla

Universidade de Brasília, Faculdade do Gama
Brasília – Distrito Federal

RESUMO: A insuficiência de combustíveis fósseis e as alterações climáticas promovidas pela queima destes, somado às características do panorama econômico mundial, são consideráveis problemáticas que impulsionam a produção de energia a partir de resíduos. Neste cenário, as fontes não convencionais, como o biogás, se destacam na matriz energética. Contudo, as aplicações para este são limitadas devido a presença de contaminantes, como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e umidade, visto que, embora surjam em pequenas quantidades, são elementos que comprometem a eficiência do gás e danificam o sistema de produção. Dessa forma, o presente trabalho contempla o desenvolvimento de um nanofiltro capaz de adsorver o sulfeto de hidrogênio e umidade

contidos no biogás, utilizando como substrato carvão ativado, óxido de ferro III (Fe_2O_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Este processo consistiu em etapas: (1) Síntese das nanopartículas de óxido de ferro pelo método de Pechini e caracterização morfológica do substrato de carvão ativado impregnado com tais nanopartículas, utilizando as técnicas DRX e S_{BET} . (2) Construção do nanofiltro. (3) Avaliação da eficiência do nanofiltro com auxílio da técnica de espectroscopia por infravermelho e curva de calibração. Ao final do processo, notou-se a eficiência do sistema adotado, sendo possível observar redução significativa da presença dos contaminantes supracitados.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás. Filtro. H_2S . Umidade.

DEVELOPMENT OF HYDROGEN SULPHIDE AND BIOGAS HUMIDITY NANOFILTER REDUCER

ABSTRACT: The insufficiency of fossil fuels and the climate change caused by the burning of these, added to the characteristics of the world economic scenario, are considerable problematics that drive the production of energy from waste. In this scenario, unconventional sources, such as biogas, stand out in the energy matrix. However, its applications are limited due to the presence of contaminants, such as hydrogen sulphide (H_2S) and humidity, insofar

as, although they emerge in small quantities, they are elements that compromise the gas efficiency and damage the production system. Thus, the present work contemplates the development of a nanofilter capable of adsorbing the hydrogen sulphide and humidity contained in the biogas, using activated carbon as substrate, iron oxide III (Fe_2O_3) and sodium sulfate (Na_2SO_4). This process consisted in phases: (1) Synthesis of iron oxide nanoparticles by the Pechini method and morphological characterization of the activated carbon substrate impregnated with such nanoparticles using the techniques DRX and S_{BET} . (2) Nanofilter construction. (3) Evaluation of the nanofilter efficiency with the support by infrared spectroscopy technique and the calibration curve. At the end of the process, it is possible to notice the efficiency of the adopted system, which allows to observe a significant reduction of the presence of the aforementioned contaminants.

KEYWORDS: Biogas. Filter. H_2S . Humidity.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização dos recursos fósseis como fonte energética propulsora da civilização e da economia perdura há bastante tempo. Entretanto, hodiernamente este panorama tornou-se instável devido a uma crise no abastecimento, pautada em função da insuficiência desses recursos e das alterações climáticas promovidas pela sua queima, dado que possuem caráter não renovável e poluente. Neste contexto, emerge a necessidade de diversificação da matriz energética, buscando novas fontes não convencionais de energia que possam minimizar tal problemática.

Para Bley Jr. (2015), uma das alternativas consideradas é o aproveitamento do biogás para a geração de energia, o qual é resultante da digestão anaeróbia de biomassas residuais. Entretanto, segundo um estudo realizado pelo Ministério do Meio Ambiente em 2010, por conta da matriz energética estar fundamentada em hidrelétricas e dos altos custos dos investimentos quando comparados aos necessários para adoção de fontes tradicionais, não se incentivou tal geração no Brasil. Tal situação deixou de trazer o desenvolvimento de áreas econômicas e sociais, uma vez que a utilização do biogás como fonte de combustível pode ser economicamente viável devido à apropriação de receitas provenientes da venda da energia elétrica e da comercialização dos créditos de carbono.

Em geral, como levantado por Silva (2014), a composição do biogás é caracterizada por possuir porcentagem de metano (CH_4) aproximada entre 50 e 70 % e de dióxido de carbono (CO_2) entre 25 e 50 %. Além disso, segundo o mesmo autor, umidade e outros gases como nitrogênio (N_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) se encontram presentes em até 7 %. Apesar de surgirem em pequenas quantidades, Colturato (2015) afirma que o sulfeto de hidrogênio e a umidade são elementos que comprometem a eficiência do gás e danificam o sistema de produção. À vista disso, embora citada a viabilidade econômica do biogás, a utilização deste está condicionada a essas porcentagens, onde, quanto mais insignificante for a presença desses

contaminantes, maior será a eficiência do gás e o rendimento do sistema de produção.

De acordo com Mainer et al. (2007), o sulfeto de hidrogênio ao ser oxidado gera dióxido de enxofre (SO_2), elemento altamente corrosivo e tóxico, que pode provocar a deterioração de uma superfície ou estrutura de algum material do sistema produtivo. Tal autor ainda cita que a queima do biogás como combustível, sem a remoção do H_2S , também gera SO_2 , o qual contribui na formação de chuvas ácidas, trazendo prejuízos ao meio ambiente. Outro contaminante citado é a umidade que, segundo Pecora (2006), também é um aspecto importante a se levar em consideração, dado que influencia na temperatura da chama, reduzindo o poder calorífico e os limites de inflamabilidade do biogás.

Frente a esta problemática, o desenvolvimento de processos tecnológicos para promover o aproveitamento desta fonte alternativa pode contribuir com a disseminação de seu uso. Segundo Cristiano (2015), um dos métodos mais viáveis é o uso de filtros com nanopartículas de óxido de ferro III (Fe_2O_3), as quais proporcionam uma maior área superficial, elevada eficiência, aumento da vida útil do leito e redução do H_2S gerado. Ao se tratar de umidade, a abordagem proposta por Simas (2008) afirma que o uso de sulfato de sódio anidro (H_2SO_4), devido suas propriedades desumidificantes, torna-se um método eficaz para remoção da mesma.

Desta maneira, levando em consideração tal conjuntura apresentada, a pesquisa vigente tem como objetivo qualificar os métodos supracitados, avaliando a eficiência destes quando comparadas as quantificações de H_2S presentes no biogás antes e depois da purificação promovida pelo nanofiltro a ser desenvolvido, além da desumidificação do mesmo.

2 | METODOLOGIA

O trabalho vigente possuiu o método de pesquisa baseado na divisão de processos, passando pela montagem do biodigestor caseiro, preparo da solução com biomassa, modelagem do nanofiltro e análise de resultados. A criação do biodigestor permitiu ao grupo obter um recipiente que, em condições físico-químicas adequadas, apresentasse a função de armazenamento da solução de biomassa preparada e respectiva geração de biogás.

Já a eficiência do nanofiltro redutor foi comprovada com o auxílio da técnica de espectroscopia por infravermelho e por meio da quantificação de níveis de H_2S reduzidos através do método da curva de calibração. Além disso, durante a caracterização dos materiais de filtragem, técnicas como Análise BET e Análise por Difração de Raios-X foram utilizadas com o objetivo de relatar as particularidades dos elementos.

2.1 Modelagem do biodigestor e biomassa utilizada

O biodigestor foi confeccionado artesanalmente, escolhendo o modelo do tipo batelada, visto como mais viável no quesito financeiro e de montagem. A abordagem

de Bonturi e Van Dijk (2012) cita que o biodigestor desse tipo é abastecido uma só vez, fermentando por um certo período, tornando-se mais adaptável quando há disponibilidade de temporadas mais longas. Para tal, um balde de polipropileno com capacidade de até 17 L foi escolhido como o recipiente de armazenagem da biomassa para produção de biogás.

Visando a entrada e saída de matéria, na tampa e no fundo do recipiente foram conectadas flanges de 50 mm de diâmetro, com seus respectivos caps para fechar o canal quando necessário. Além disso, uma outra flange de 20 mm de diâmetro na tampa foi coligada a um cano PVC de mesma medida, sendo ligado também a outro cano por meio de um joelho, viabilizando a passagem do gás. Um registro foi conectado no segundo canal para controle do fluxo gasoso. Outro tubo, também de 20 mm de diâmetro, foi conectado no registro e, na sua ponta, uma mangueira ligada a uma sacola de armazenagem, que permitiu a estocagem do biogás gerado.

Visando a conservação da temperatura constante, mesmo com condições climáticas adversas como chuvas ou ventos, foi criada uma proteção para o biodigestor. Uma estrutura de metal de dimensões 1,0 m x 0,82 m x 1,0 m foi coberta por um plástico de fina espessura, semelhante a uma estufa. Para monitoramento da temperatura da biomassa, na lateral do balde foi inserido um termômetro digital por meio de um furo. A Figura 1 ilustra o sistema de produção de biogás caseiro.



Figura 1. Recolhimento do biogás através do biodigestor caseiro

Para o preparo da biomassa responsável pela produção de biogás, utilizou-se uma proporção de aproximadamente 1 kg de esterco suíno para 1 kg de água. Tomando a densidade da água como 1 kg/L, a solução preparada continha 3,5 kg de esterco diluído em 3,5 L de água. O monitoramento do potencial hidrogeniônico (pH) foi feito por meio do papel indicador de pH, obtendo resultados esperados.

2.2 Desenvolvimento do nanofiltro

O objetivo principal do estudo foi desenvolver um nanofiltro com capacidade de adsorver o sulfeto de hidrogênio e a umidade do biogás. Para tal, um tubo cilíndrico de plástico com volume aproximado de 45 cm³ foi empregado como a carcaça que comporta as nanopartículas. Em suas extremidades, foram feitas adaptações para inserção de mangueiras que possibilitaram a entrada do gás a ser filtrado e sua respectiva saída.

O tubo de plástico foi preenchido com carvão ativado, nanopartículas de óxido de ferro III e sulfato de sódio anidro. A escolha pelo óxido de ferro é justificada por ser um eficiente método de remoção de sulfeto de hidrogênio, tendo níveis de eficiência maiores que 99 %, segundo o estudo de Cristiano (2015). Barbosa (2013) cita que os óxidos de ferro têm grande área superficial e boa capacidade de adsorção, além do baixo custo aliado à fácil obtenção na natureza.

A escala de tamanho das nanopartículas também influencia positivamente nas interações dos processos, sendo a técnica de Pechini utilizada como método de produção na pesquisa vigente. Para tal, primeiramente uma mistura de etileno glicol e ácido cítrico foi formada, aquecida posteriormente a uma temperatura de 75 °C e agitação constante. Depois de homogênea, sulfeto de ferro (FeS) foi adicionado e a temperatura foi elevada até 110 °C, constituindo o precursor polimérico de ferro. A proporção de massa utilizada foi de aproximadamente 31,7 % de etileno glicol, 47,7 % de ácido cítrico e 20,6 % de sulfeto de ferro. O precursor foi ao forno a uma temperatura de 350 °C durante quatro horas para a realização da pirólise. Por último, o material foi desaglomerado e levado ao forno para calcinação em uma temperatura de 750 °C por quinze horas.

O nanofiltro empregou carvão ativado como substrato. O estudo de Soares (1998) aponta que o carvão ativado tem alta capacidade de adsorção por conta de sua porosidade e área superficial, justificando sua utilização para remoção de impurezas em gases e líquidos. 2,7 g de nanopartículas de óxido de ferro III sintetizadas anteriormente foram dispersas em 40 ml de etanol e logo após foram misturadas a 27 g de carvão ativado sobre agitação constante, sendo encaminhado para secagem em estufa a 80 °C. Por fim, na saída do nanofiltro, pequenos pedaços de algodão com sulfato de sódio anidro foram inseridos, objetivando a diminuição da umidade, como já dito anteriormente. A Figura 2 mostra o nanofiltro redutor modelado.



Figura 2. Nanofiltro redutor de H_2S e umidade do biogás

A Análise BET foi realizada com o intuito de avaliar a área superficial das nanopartículas produzidas. As amostras foram separadas e levadas ao pré-tratamento, realizado a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas e, logo após, levadas para a área de ensaio. A técnica consistiu na adsorção de gás nitrogênio (N_2) na amostra, devido ao aumento gradativo na pressão do gás. O volume de gás adsorvido foi medido após cada equilíbrio e, depois, foi realizada a dessorção. Por conseguinte, uma curva adsorção/dessorção foi obtida, permitindo o cálculo da área superficial.

A Análise por Difração de Raios-X consiste na difração de ondas de raioX monocromático que incidem em uma amostra, sendo a radiação refletida por cada um dos planos de átomos paralelos. Os difratogramas de raios-X (DRX) foram adquiridos por meio de amostras em pó no difratômetro Rigaku Geigerflex, permitindo verificar as fases cristalinas de cada um dos materiais utilizados e a definição do material, sendo o mesmo cristalino ou amorfo. Tal análise proporcionou também a avaliação da composição química, observando a impregnação das nanopartículas de óxido de ferro.

2.3 Testes para Verificação da Eficiência

A eficácia do filtro modelado foi avaliada através da técnica de espectroscopia por infravermelho (IR), além da quantificação dos níveis de sulfeto de hidrogênio por meio da curva de calibração. Primeiramente, tomando como base para fins de comparação, a análise espectrométrica do biogás puro, sem passar pelo filtro, foi feita. Posteriormente, o gás atravessou o filtro, sendo coletado logo após para mesma análise, verificando assim a amostra filtrada.

As porções gasosas foram inseridas no espectrômetro Nicolet iS 10 FTIR da Thermo Fisher Scientific e suas respectivas espectrometrias analisadas por meio do software OMNIC. Os números de onda e as absorções foram estudadas, relacionando tais dados com cada elemento constituinte do biogás.

De acordo com Skoog et al. (2006), a calibração é um processo de comparação, na qual uma medida analítica quantitativa objetiva determinar a quantidade de uma certa espécie em uma massa ou volume definido de alguma amostra. Para gerar a curva analítica, uma solução concentrada de azul de metileno $1,5 \text{ mol/m}^3$ em etanol foi utilizada como solvente. Para o soluto, concentrações de H_2S em ppb foram preparadas com os seguintes valores: 5; 15; 30; 45 e 60. Com as soluções preparadas, em um béquer foi colocado 10 ml da solução de azul de metileno, sendo tal recipiente fechado com uma tampa de borracha. Com o auxílio de uma seringa, a concentração de 5 ppb de H_2S foi adicionada a solução. O béquer foi levado ao ultrassom por 5 min e assim sucessivamente para cada padrão de sulfeto de hidrogênio. As absorvâncias dos padrões foram medidas por meio de espectrofotometria ultravioleta visível à 653 nm através do espectrofotômetro Evolution 220 da Thermo Scientific. Por último, a curva foi gerada por meio do software Origin através dos valores adquiridos experimentalmente e, assim, os níveis de H_2S reduzidos foram calculados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os estudos experimentais foram conduzidos com o objetivo de fornecer futuros dimensionamentos do sistema de purificação de biogás apresentado. Dado isso, no primeiro momento, analisou-se as características físico-químicas da biomassa utilizada. Seguidamente, foi realizada a caracterização do substrato de carvão ativado utilizando técnicas citadas na metodologia. E, por fim, obteve-se os espectros do biogás antes e após filtragem.

3.1. Parâmetros físico-químicos para produção de biogás

Como abordado por Débora Mafacioli (2012), uma vez que a digestão anaeróbica é realizada por bactérias, os fatores que afetam a sobrevivência das mesmas influenciam diretamente na formação do biogás. Tais fatores são temperatura, pH, teor de água e impermeabilidade ao ar. A temperatura exerce influência sobre a velocidade do processo, onde, segundo Lucas Júnior (1994), quanto maior a temperatura, mais veloz a reação. No entanto, este autor afirma ainda que há uma temperatura limite para sobrevivência das bactérias e, por isso, a maioria dos biodigestores operam numa faixa de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, não necessitando de custos de aquecimento. Em relação ao pH, Cassini (2003) afirma que as bactérias sobrevivem em uma faixa de 6,5 a 8,0. Este mesmo autor ainda aborda sobre o teor de água – que deve estar presente entre 60 % a 90 % – e a necessidade de impermeabilidade ao ar devido às características das bactérias responsáveis pela digestão, as quais são essencialmente anaeróbicas. Logo, se expostas ao oxigênio, irão produzir dióxido de carbono.

Em vista disso, o biodigestor confeccionado permaneceu hermeticamente fechado e teve sua temperatura monitorada pelo termômetro, o qual demonstrou

variações entre 37 °C a 42 °C. Nos testes com o papel indicador de pH, o resultado obtido foi 7,0, ou seja, a solução estava neutra. Já em relação ao teor de água, procurou-se manter a proporção de 1:1 na preparação da solução (água e dejetos suíno), pois, somando a quantidade de água adicionada e a quantidade que já estava presente nos dejetos, o teor de água estaria na faixa adequada.

3.2. Caracterização do substrato de carvão ativado composto no nanofiltro

Para caracterização do substrato de carvão ativado foram utilizadas técnicas tais como Análise Difração de Raios-X e Análise BET.

A Análise Difração de Raios-X permitiu a emissão de um difratograma de raios-X (DRX), que possibilitou verificar a estrutura do substrato de carvão ativado impregnado com as nanopartículas de óxido de ferro. A Figura 3 representa o difratograma obtido para a amostra analisada.

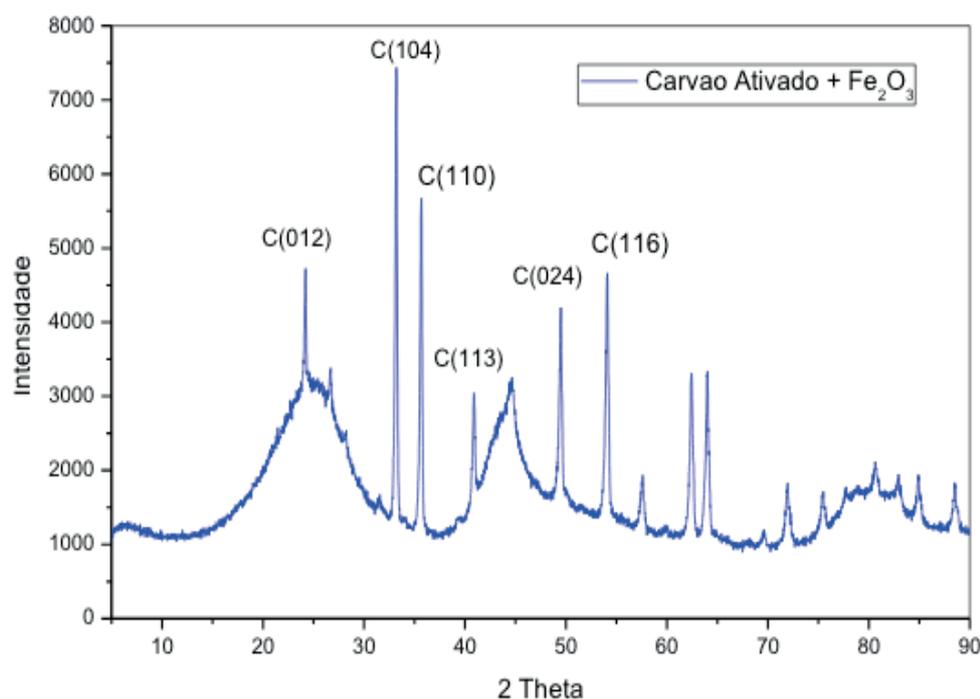


Figura 3. Difratograma do carvão ativado impregnado com nanopartículas de óxido de ferro

O estudo de Fenfen Xu (2013) aborda o DRX correspondente ao óxido de ferro. Tal estudo demonstra os picos característicos deste composto, que estão localizados em [012, 104, 110, 113, 024, 116]. Desta maneira, observando a figura acima, foi possível encontrar os planos cristalinos correspondentes ao óxido de ferro, confirmando a impregnação das nanopartículas no carvão ativado.

Na análise BET, pôde-se caracterizar o material utilizado levando em consideração a área superficial, a qual se apresentou em 811,65 m²/g. Assim, considerando o fato de que a área superficial influencia o processo adsorptivo, a associação das nanopartículas e carvão ativado demonstrou-se eficiente, permitindo comprovar os estudos de Barbosa (2013) e Soares (1998) mencionados anteriormente, os quais

abordam respectivamente sobre área superficial do óxido de ferro e do carvão ativado influenciando no processo de filtração.

3.3. Verificação da eficiência do nanofiltro

Como citado previamente, após obtida a produção de biogás, foram realizadas análises espectrométricas a fim de certificar-se sobre a composição deste antes e depois da filtração. Tal análise permite um estudo qualitativo dos compostos, no qual as bandas obtidas no espectrômetro representam a vibração das moléculas a um certo comprimento de onda. O tamanho e área das bandas também indicam a concentração dos compostos – quanto maior os picos, maior a concentração. Dessa maneira, é possível saber os grupos funcionais e os componentes presentes na amostra.

Conforme Linstrom (2010), as regiões em torno de 3750 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} são associadas às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a enxofre, sendo estas referentes ao sulfeto de hidrogênio. Além disso, os picos em torno de 1740 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} são relacionados à umidade.

Assim, observou-se a caracterização do biogás original, isto é, antes de passar pelo nanofiltro. A Figura 4 mostra o espectro obtido.

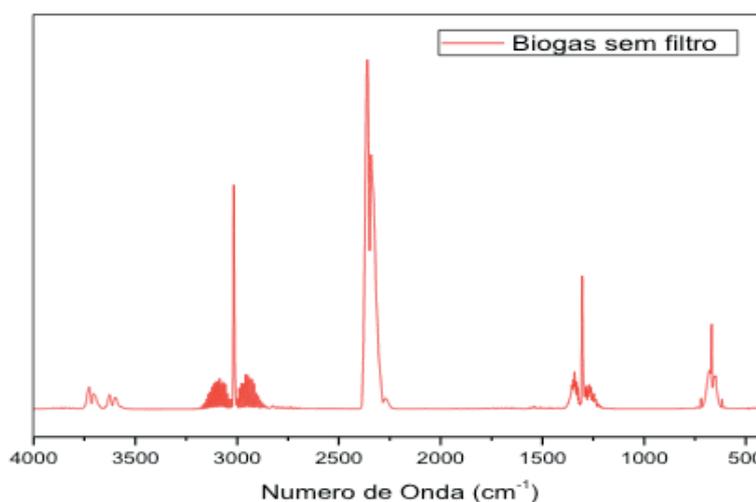


Figura 4. Espectroscopia IR do biogás não filtrado

De mesma forma, analisou-se a espectroscopia do biogás filtrado. A Figura 5 apresenta o resultado dessa análise.

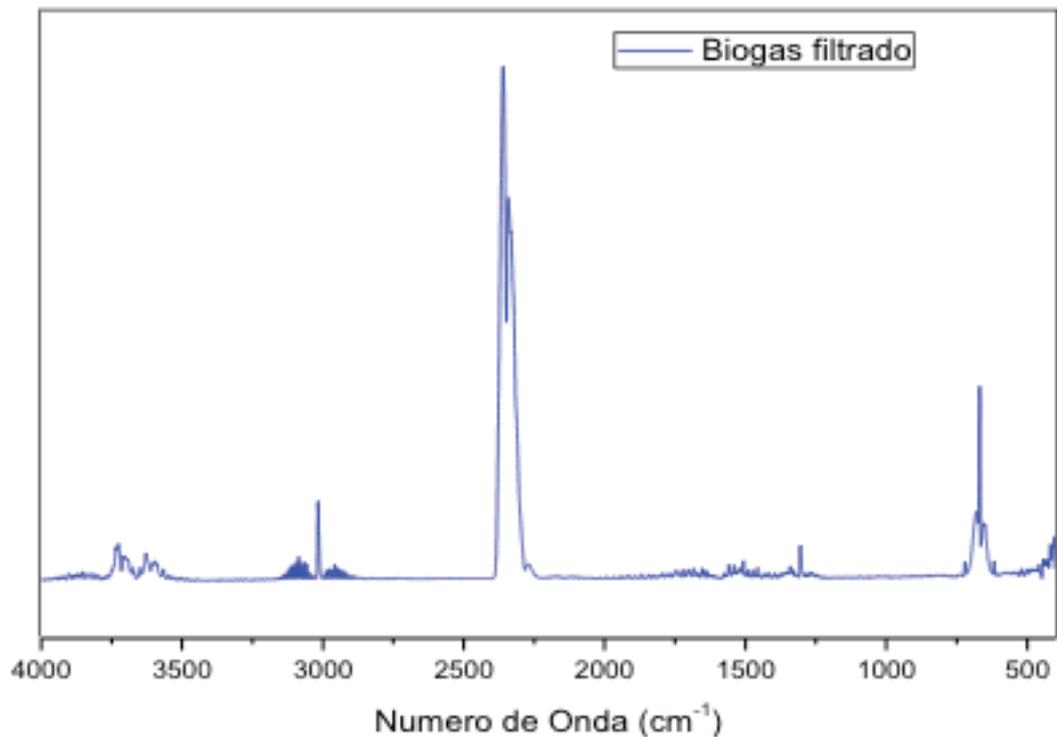


Figura 5. Espectroscopia IR do biogás filtrado

É perceptível a redução dos níveis de H_2S e umidade quando observados nos gráficos acima os números de onda apresentados, uma vez que, como supracitado, a adsorção na região em torno de 1250 cm^{-1} é associada ao sulfeto de hidrogênio. Congruente a isso, a diminuição das bandas próximas ao pico de 1460 cm^{-1} comprova o decréscimo da umidade presente no biogás.

Além disso, foi analisada a quantificação do sulfeto de hidrogênio reduzido, motivada pela passagem do gás através do nanofiltro. A curva plotada é apresentada na Figura 6, na qual foi utilizada como base de cálculo para ponderação mais precisa da eficiência do nanofiltro estudado.

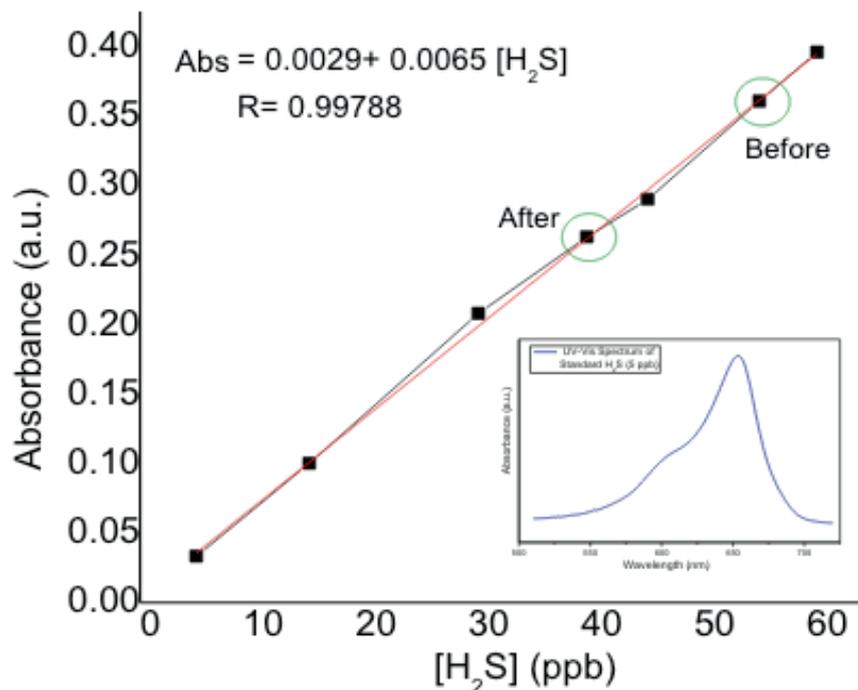


Figura 6. Curva de calibração baseada na presença de H₂S

Analisando a equação da figura acima, a qual rege a absorbância de H₂S, considerando o fator de diluição quando a solução de azul de metileno foi preparada e substituindo os valores de concentração, é possível provar a redução de sulfeto de hidrogênio. Os dados correspondentes podem ser encontrados na Tabela 1.

Nanofiltro	Absorbância	Concentração de H ₂ S (ppb)	Fator de diluição	Total de H ₂ S (%)
Antes	0,36	55	2 x 10 ⁵	1,1
Depois	0,26	40	2 x 10 ³	0,0088

Tabela 1. Presença de H₂S antes e depois da filtragem pelo nanofiltro

A Equação 1 mostra a adsorção de H₂S usando valores em porcentagem do sulfeto de hidrogênio presentes no biogás antes e depois de filtrar.

$$H_2S_{ads} = (1,1 - 0,0088)\% = 1,0912\% \quad (1)$$

Levando em conta que antes havia 1,1% de H₂S no biogás e que foram absorvidos 1,0912%, o filtro provou uma eficiência de 99,2% em matéria de sulfeto de hidrogênio.

4 | CONCLUSÕES

Após aprofundamento teórico, modelagem do nanofiltro redutor e diagnóstico de resultados é possível afirmar a eficiência da pesquisa vigente. A análise espectrométrica comprova significativa redução da presença de umidade do biogás após passagem pelo nanofiltro. Comparando os resultados com o estudo da literatura, é possível relacionar

a desumidificação com a presença de sulfato de sódio anidro entre os constituintes do nanofiltro.

No que tange ao H₂S, os níveis de absorvância visíveis na espectrometria aliados ao cálculo comparativo por meio da curva de calibração demonstram resultados expressivos. É comprovado desta forma a eficiência da síntese de nanopartículas de óxido de ferro III, por meio do método de Pechini, impregnadas ao carvão ativado.

Por conseguinte, o nanofiltro modelado aplica-se às necessidades atuais no panorama da geração de energia por meio da biomassa. O objetivo principal contempla aliar uma maior eficiência do gás gerado ao aumentar o poder calorífico a partir da desumidificação do mesmo com a diminuição do desgaste das peças pela redução de poluentes como sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre. Conseqüentemente, a viabilidade do nanofiltro é comprovada ao relacionar os resultados encontrados na literatura com os adquiridos por meio dos experimentos supracitados.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, P. R. M. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água.** *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina*, p. 23-24, 2013.

BLEY JR, C. **Biogás: a energia invisível.** São Paulo: CIBiogás/Ed. Abril/Itaipu Binacional, 2014.

BONTURI, G. D. L., DIJK, M. V. **Instalação de biodigestores em pequenas propriedades rurais: análise de vantagens socioambientais.** *Curso de Graduação em Engenharia Mecânica – UNICAMP*, p. 5-6, 2012.

CASSINI, T. S. **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás.** *Rio de Janeiro: ABES*, p. 123-125, 2003.

COLTURATO, L. F. D. B. **Dessulfuração de biogás da metanização da vinhaça: uma nova abordagem para remoção de altas concentrações de H₂S.** *Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte*, p. 28-39, 2015.

CRISTIANO, D. M. **Remoção de H₂S com óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás.** *Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis*, p. 28-30, 2015.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook, **NIST Standard Reference Database Number 69.** *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD*, 20899, 2010.

LUCAS JÚNIOR, J. **Algumas considerações sobre o uso do estrume de suínos como substrato para três sistemas de biodigestores anaeróbios.** *Tese (Livre-Docência). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal*, 1994.

MAFACIOLLI, D. **Produção de biogás através do processo de digestão anaeróbia utilizando dejetos de aves de postura com suplementação de glicerina bruta.** *Tese – Programa de Graduação em Engenharia Ambiental – Centro Universitário UNIVATES. Lajeado*, p. 37-39, 2012.

MAINIER, F. B.; SANDRES, G. C.; MAIOR TAVARES, S. S. **Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial.** *8º Congresso*

Iberoamericano de Engenharia Mecânica. Cuzco, Peru, 2007.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Estudo sobre o potencial de geração de energia a partir de resíduos de saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável.** *Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD. São Paulo, p. 37-38, 2010.*

PECORA, V., **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de Caso** (Dissertação de Mestrado). *Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo. 2006.*

SILVA, I. A. **Produção de biogás em sistemas de produção de leite de bovinos, com e sem separação de sólidos nos substratos.** *Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Energia – Universidade Federal do ABC. Santo André, p. 19-21, 2014.*

SIMAS, A. S. L. **Produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática.** *Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Bioenergia – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, p. 48-49, 2008.*

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, p. 9-11, 1998.*

XU, F. **A chemical composition evolution for the shape-controlled synthesis and energy storage applicability of Fe₃O₄/C nanostructures.** *Electronic Supplementary Material (ESI) for CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry 2013.*

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

Data da submissão: 07/11/2019

Data de aceite: 08/01/2020

Caio Cesar Ferreira Florindo

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

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

Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1 | INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

2 | TEORIA MESOSCÓPICA CONTÍNUA

2.1 Espaço mesoscópico

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1 Equações de balanço mesoscópicas para microestruturas

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

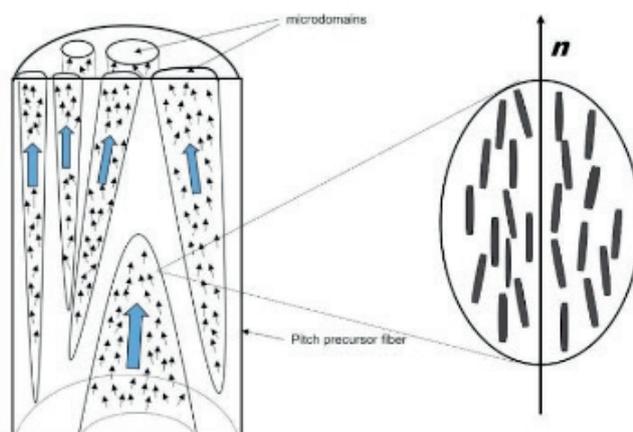


Figura 1. Esquema mostrando os microdomínios e suas orientações em uma fibra de carbono advinda do piche mesofásico. As setas pequenas representam as orientações das moléculas, enquanto que as setas largas e maiores representam a orientação dos microdomínios. Esta figura foi adaptada de Hamada et al.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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Variáveis: χ_α - produção de massa do microdomínio α ; \mathbf{T} tensor tensão em \mathbb{R}^3 ; \mathbf{T}^* - tensor tensão em \mathbb{S}^2 ; \mathbf{f} - força de corpo externo; \mathbf{o}_α - produção de força de interação sobre o microdomínio α ; \mathbf{s} - spin; \mathbf{W} - tensor acoplamento em \mathbb{R}^3 ; \mathbf{w}^* - tensor acoplamento em \mathbb{S}^2 ; \mathbf{g} - momento angular exercido por forças externas sobre o spin; \mathbf{i}_α - produção de spin do microdomínio α ; \mathbf{w} - velocidade angular (não confundir com $\boldsymbol{\omega}$); ε - energia interna; $\boldsymbol{\phi}$ - vetor fluxo de calor em \mathbb{R}^3 ; $\boldsymbol{\phi}^*$ - vetor fluxo de calor em \mathbb{S}^2 ; ρr - suprimento de energia de uma fonte externa; e_α - produção de energia do microdomínio α ; γ densidade de entropia; \mathfrak{E} - fluxo de entropia em \mathbb{R}^3 ; \mathfrak{E}^* - fluxo de entropia em \mathbb{S}^2 ; η - suprimento de entropia; σ - produção de entropia.

3 | PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO PICHE MESOFÁSICO

3.1 Princípio de entropia de Müller

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

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

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

segunda lei da termodinâmica, a desigualdade

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

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

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

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

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

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

3.2 Consequências da desigualdade de entropia

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

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

Nesta equação, Λ^ρ , Λ^v , Λ^n e Λ^ε são os multiplicadores de Lagrange para massa, velocidade material, velocidade de alteração do diretor e energia, respectivamente.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

onde o operador \widehat{H} é definido como

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3 Potencial termodinâmico dos microdomínios

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

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

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

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

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

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

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

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

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

logo,

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

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

3.4 Fluxo de entropia dos microdomínios

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

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

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

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

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

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

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

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

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

variação da orientação, pode ser definido pela razão ϕ/θ da termodinâmica clássica.

3.5 Condições de equilíbrio termodinâmico para o piche mesofásico

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

NANOBIOSENSOR ELETROQUIMICO BASEADO EM APTAMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A EM CAFÉ TORRADO

Data de aceite: 08/01/2020

Maurilia Palmeira da Costa

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Itala Gabriela Tavares Lima

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Idjane Silva de Oliveira

Centro Acadêmico de Vitoria, Universidade Federal de Pernambuco, 55608-680, Vitória de Santo Antão, PE, Brazil.

Cesar Augusto Souza de Andrade

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Maria Danielly Lima de Oliveira

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

RESUMO: Neste trabalho, desenvolvemos um aptasensor eletroquímico para a detecção de ocratoxina A (OTA) em amostras de café moído e torrado. Nanotubos de carbono (CNT) mostram excelente empregabilidade devido à sua biocompatibilidade e baixo custo ao desenvolvimento de plataformas

eletroquímicas. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) têm sido amplamente utilizadas devido às suas propriedades físico-químicas, alta capacidade oxidativa, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade. O biossensor proposto consiste em uma camada de cisteína auto-montada que se liga covalentemente a nanotubos de carbono funcionalizados com ácido carboxílico e subsequentemente ZnO e aptâmeros. Como resultado, foram encontrados um limite de detecção reduzido (LOD) de 0,5 pg mL⁻¹ e um intervalo linear de 1,0 pg mL⁻¹ a 100 pg mL⁻¹. O bom desempenho analítico do biossensor fornece um instrumento de montagem simples que pode ser usado para monitorar o OTA.

PALAVRAS-CHAVE: aptasensor; ocratoxina A; nanotubo de carbono; óxido de zinco.

APTAMER-BASED ELECTROCHEMICAL NANOBIOSENSOR FOR DETECTING OCHRATOXIN A IN ROASTED COFFEE

ABSTRACT: In this work, we developed an electrochemical aptasensor for detecting ochratoxin A (OTA) in ground and roasted coffee samples. Carbon nanotubes (CNT) show excellent employability due to their biocompatibility and low cost to the development of electrochemistry platforms. Zinc oxide nanoparticles (ZnO) have been extensively used due to their physicochemical properties, high

oxidative capacity, low cost, high availability and low toxicity. The proposed biosensor consists of a self-assembled cysteine layer covalently bonding to carboxylic acid-functionalized carbon nanotubes and subsequently ZnO and aptamers. As a result, a reduced detection limit (LOD) of 0.5 pg mL⁻¹ and a linear range of 1.0 pg mL⁻¹ to 100 pg mL⁻¹ were found. The good analytical performance of the biosensor provides a simple assembly instrument that can be used for monitoring of the OTA.

KEYWORDS: aptasensor; ochratoxin A; carbon nanotube; zinc oxide.

A Ocratoxina A (OTA) é uma micotoxina produzida por fungos do gênero *Aspergillus* e *Penicillium*, representa uma das micotoxinas mais prevalentes na contaminação dos produtos agrícolas, causando riscos à saúde (Nemeab, et al 2017; Al-Anati et al, 2006). Segundo a Organização Internacional do Café, diversos fatores como transporte, umidade e temperatura inadequados são favoráveis ao crescimento e proliferação de fungos da ocratoxina A (OTA) (Nemeab, et al 2017). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC), OTA é classificada no grupo 2B que indica uma possível ação carcinogênica para o ser humano, efeitos mutagênicos, atividades teratogênicas e imunossupressoras (K'oszegi et al, 2016). OTA foi detectada em produtos essenciais para o consumo humano: como uva, café, aveia, trigo, milho, arroz, cevada, cacau, entre outros (K'oszegi et al, 2016; Benites et al, 2017; Lee et al, 2015; Cappozzo et al, 2017). A União Européia estabeleceu uma ingestão semanal tolerável de 120 ng de OTA por kg de peso corporal (Regulamento da Comissão no 594/2012) (Dzuman et al, 2015). A presença de OTA em altos níveis no café tem sido observada em todo o mundo (K'oszegi et al, 2016; Dzuman et al, 2015; Jørgensen et al, 2005). Assim, é importante desenvolver novos métodos de detecção cada vez mais precisos, rápidos e com menor custo, visando reduzir os impactos socioeconômicos que um alimento mundial, como o café, causa se sua produção for afetada. Os aptâmeros são uma excelente alternativa para o desenvolvimento de plataformas de sensores, pois apresentam maior estabilidade em comparação aos anticorpos (O'Sullivan, 2002). A modificação de uma superfície eletroquímica é essencial para a construção de um biossensor. A associação de moléculas e nanoestruturas tem sido comumente usada para imobilização de biomoléculas nos sensores eletroquímicos. Moléculas de cisteína (Cys) associadas a nanopartículas e nanotubos de carbono são importantes para garantir a eficiência dos processos de bio-reconhecimento. Nanotubos de carbono (NTCs) são amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos de alto desempenho devido à sua alta estabilidade química, condutividade elétrica e resistência mecânica, além de rigidez extremamente alta (Asuri et al, 2007). O óxido de zinco (ZnO) corresponde a uma nanopartícula de óxido de metal com estabilidade química e um grau significativo de seletividade para substâncias tóxicas (Patel et al, 2016). O ZnO é um tipo de semicondutor (3,37eV) com propriedades elétricas significativas (60 meV) (García-Moraleja et al, 2015). Os biossensores representam uma tendência futura na detecção de micotoxinas em uma ampla variedade de matrizes

alimentares (Puiu et al, 2014), devido ao seu potencial de incorporação em dispositivos portáteis. Para a detecção de OTA, a eletroquímica (Prieto-Simon et al; Heurich et al, 2011; Vidal et al, 2012; Yang et al, 2015; Bonel et al, 2010; Alonso-Lomillo et al, 2010), é considerada uma das técnicas mais apropriadas para aplicações, sendo considerada a mais abundante, capazes de maiores sensibilidades de detecção de baixo custo e, principalmente, viabilizando o uso de eletrodos quimicamente modificados (Pereira et al, 2002). Nossa estratégia para detectar OTA é baseada em voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O sistema eletroquímico proposto é de construção rápida e se destaca como um biossensor de monitoramento altamente sensível para OTA. O biodispositivo pode ser usado para monitorar a qualidade do café e ajudar os agricultores a aumentar o rendimento dos métodos atuais de armazenamento.

1 | MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 Materiais

Ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio K₄ [Fe (CN) 6] / K₃ [Fe (CN) 6] foram obtidos da VETEC (Brasil). 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), N-hidroxissuccinimida (NHS), CNT de paredes múltiplas, cisteína, aflatoxina B₁, ocratoxina A (OTA), (3-aminopropil) triethoxysilane (APTES), tolueno anidro, ácido nítrico e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). A Indústria Química Sakai fornece pó ultrafino de ZnO. Os aptâmeros OTA (OTAapt) foram adquiridos na Integrated DNA Technologies (EUA). A sequência do aptâmero foi R-5'-GAT CGG GTG TGG GTG GCG TAA AGG GAG CAT CGG ACA-3'.

1.2 Medições eletroquímicas

As medições de EIE e VC foram realizadas em um potenciostato / galvanostato PGSTAT 128N (Autolab, Eco Chemie, Países Baixos). As medições de VC foram realizadas a uma taxa de varredura de 50 mV.s⁻¹ com uma faixa de varredura potencial de -0,2 a 0,7 V. As medições de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 100 mHz a 100 kHz. A amplitude do potencial de onda senoidal aplicada foi de 10 mV em relação ao eletrodo de referência Ag / AgCl. Os dados eletroquímicos e o ajuste foram obtidos usando o software NOVA (Autolab, Eco Chemie, Holanda). O eletrodo de ouro modificado foi utilizado como eletrodo de trabalho, fio de platina e Ag / AgCl saturado com KCl foram utilizados como contra eletrodo e referência. As medições eletroquímicas foram realizadas na solução 10 mM de K₄ [Fe (CN) 6] / K₃ [Fe (CN) 6] (1: 1) em solução salina tamponada com fosfato (PBS, pH 7,4).

1.3 2.3 Modificação de 4 ZnONPs

O APTES foi utilizado para a modificação do óxido de zinco, como segue: 1,5 g de óxido de zinco foram dispersos em 50 mL de água destilada com pH ajustado para 6,5 usando solução de HNO₃ 2M. A suspensão foi agitada durante 1 h e depois foi adicionado 1 mL de APTES. A solução obtida foi agitada por mais de 24 h, depois o excesso de APTES foi removido por filtração e lavagem com álcool e acetona. Finalmente, o pó foi seco a 60 ° C sob vácuo (Grasset et al, 2003).

1.4 Modificação da superfície do eletrodo de ouro

Inicialmente, o eletrodo de ouro nu (BGE) foi polido com 0,05 µm de pasta α-Al₂O₃, lavado por enxágue e banho ultra-sônico em água ultrapura por 15 min. O processo de modificação do eletrodo modificado Cys_NTC_ZnO_Apt é mostrado na Fig. 1.

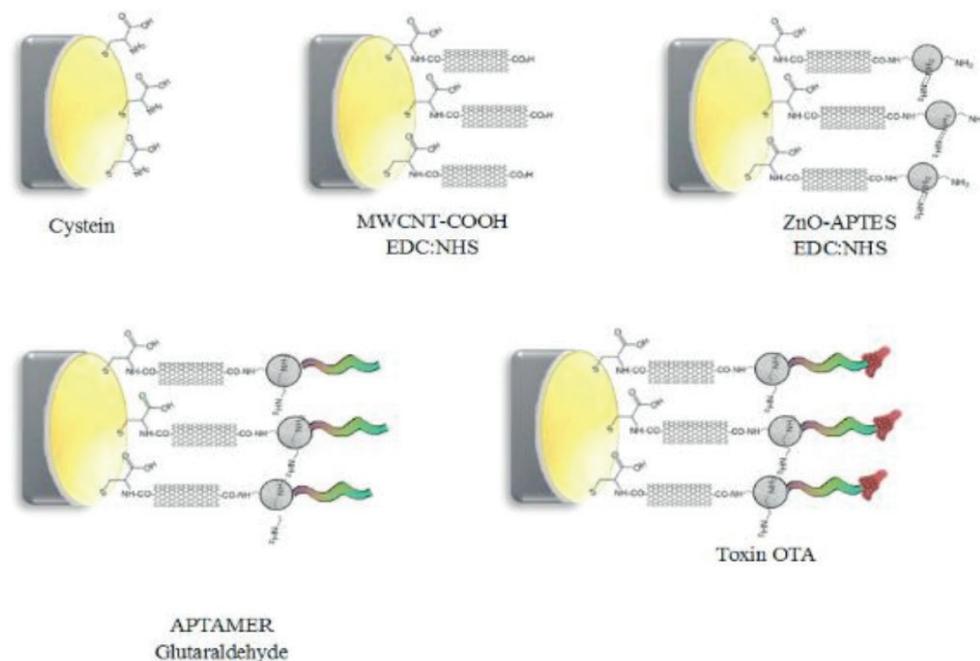


Figura1. Representação esquemática da montagem do Nanobiosensor.

Primeiro, uma solução de 15 mM de Cys (3 µL) foi descartada sobre o eletrodo com tempo de incubação de 15 minutos a 25 ° C. O sistema Cys-CNT foi obtido por queda de 2 µL de uma solução aquosa contendo carboxil-CNT diluído em 1: 1 de um EDC (0,4 M): NHS (0,1 M) no eletrodo modificado por cys e incubado por 30 min a 25 ° C. Posteriormente, nanopartículas aminadas com ZnO (2 uL) foram adsorvidas quimicamente por 20 min para obter o sistema Cys-NTC-ZnONPs. Posteriormente, uma mistura (3 µL) composta por EDC (0,4 M), aptâmero e NHS (0,1 M) foi adicionada à plataforma anterior durante 40 min. Finalmente, os locais não específicos foram bloqueados com 1µL de uma solução de BSA a 10% p / v incubada por 5 min. Após esse processo, o aptasensor foi testado em amostras OTA.

1.5 Detecção de OTA no café

A capacidade de biossensibilidade do eletrodo modificado Cys-CNT-ZnONPs-Apt foi avaliada por 2 µL de soluções padrão ajustadas em diferentes concentrações de OTA [1, 25, 50, 75 e 100 pg mL⁻¹]. O aptasensor foi testado contra amostras de café moído moído de 2 µL contendo OTA [1, 25, 50, 75 e 100 pg mL⁻¹]. OTA foi extraído das amostras de café com processo de metanol (Geremew et al, 2016), seguido de esclarecimento pelo processo de centrifugação. Posteriormente, o sobrenadante foi coletado e evaporado (Haskard et al, 2000).

2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização eletroquímica

A análise voltamétrica do processo de montagem é mostrada na Fig.2a, observamos que o sinal BGE mostra um voltamograma reversível compatível com a resposta da sonda redox. Foi observada uma diminuição na resposta amperométrica após a modificação do eletrodo para obter o aptasensor. A camada cys resulta em uma diminuição dos picos anódicos e catódicos. As moléculas cys têm grupos tiol que interagem fortemente com o ouro por quimisorção. A presença da camada Cys no eletrodo é essencial para o desenvolvimento de sensores nanoestruturados. O sistema Cys-CNTs resulta em picos mais altos de oxidação e redução do par redox com respostas semelhantes à BGE. A adição de ZnONPs no eletrodo modificado por Cys-CNTs resultou em uma diminuição na resposta amperométrica. Uma redução acentuada nos sinais de picos atuais (Fig. 2a) foi obtida após a imobilização do aptâmero na plataforma nanoestruturada Cys-CNTs-ZnONPs. A extensão da adsorção pode ser expressa em um desvio percentual relativo (RPD), $I(\%) = [(1 / I_b - 1 / I_a)] / (1 / I_b) (1)$, onde I_b e I_a correspondem ao pico de corrente anódica antes e após o processo de hibridação, respectivamente.

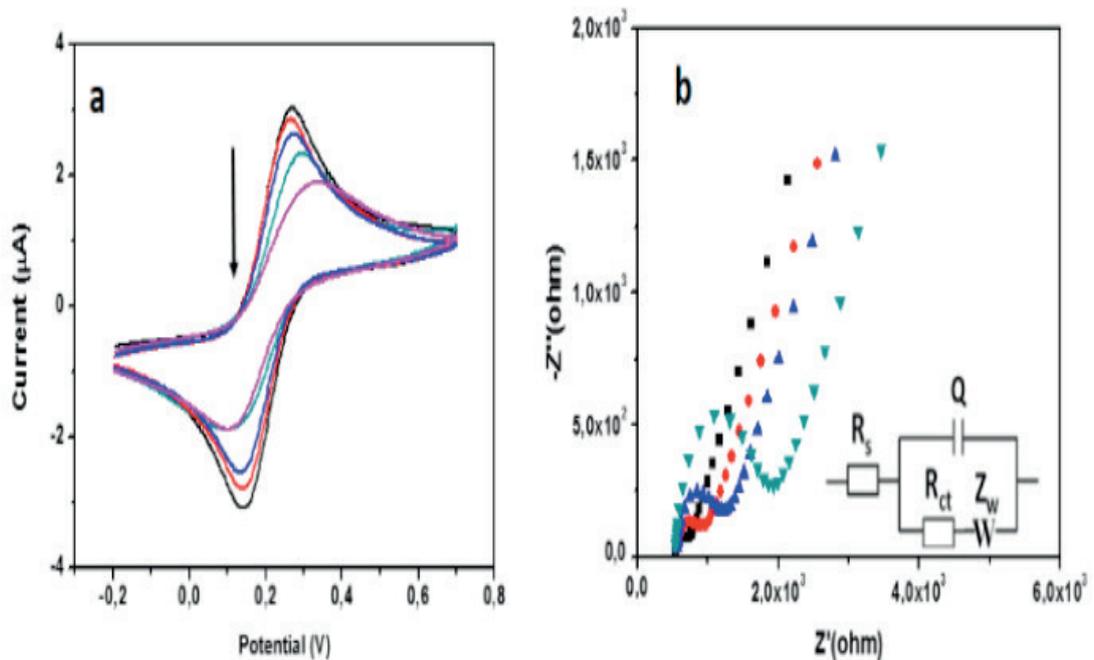


Figura 2. Voltamogramas cíclicos (a) e gráficos de Nyquist (b) para cada etapa na montagem do aptasensor. Inserção: Circuito equivalente usado para ajustar os resultados da impedância.

Resultados de RPD para eletrodo modificado Cys-CNTs-ZnONPs-Apt antes e após a reação com diferentes concentrações de OTA são mostrados na Tabela 1.

<i>Sample*</i>	OTA target [pg.µL ⁻¹]	Before (1/I _b µA)	After	ΔI (%)
Sensor system	-	0.097	-	-
Sensor system-OTA target	1	-	0.168	71.30
Sensor system-OTA target	25	-	0.170	72.36
Sensor system-OTA target	50	-	0.182	79.99
Sensor system-OTA target	75	-	0.190	89.04
Sensor system-OTA target	100	-	0.197	101.05

*Sensor system = Cys-NTCs-ZnONPs-Apt

Tabela 1. Deslocamento anódico amperométrico do aptasensor antes e após hibridação com ocratoxina A.

Valores dos circuitos equivalentes para o resultado de impedância.

Observamos uma redução dos sinais de oxidação / redução do sensor após a exposição a amostras de OTA, incluindo a separação dos picos do ânodo e do cátodo. Apesar do comportamento quase reversível observado, os resultados obtidos sugerem que a desaceleração da taxa de transferência de pares redox é principalmente operada pela quantidade de revestimento da superfície. Os dados do EIS foram ajustados com um circuito elétrico equivalente a Randles (Fig. 2b). O circuito inclui a resistência ôhmica da sonda redox (R_s), a impedância de Warburg (W) causada pela difusão de íons eletrólitos por massa na interface do eletrodo, um elemento de fase

constante (CPE) e resistência à transferência de carga (Rct). A resposta impedimétrica do sistema sensor foi avaliada com base nas plotagens de Nyquist. Observamos em cada etapa da montagem do aptasensor um aumento no diâmetro do semicírculo de Nyquist proporcional ao Rct, exceto os CNTs. A resposta impedimétrica da BGE está relacionada principalmente a processos de difusão ($R_{ct} \sim 0,077 \text{ k}\Omega$). Após a obtenção do sistema nanoestruturado Cys-NTCs-ZnONPs-Apt, foi observado um aumento na resposta impedimétrica ($R_{ct} = 0,13 \text{ k}\Omega$) devido a um efeito de camada de proteção, evitando a transferência da sonda eletroquímica. Uma camada de bloqueio adicional foi observada após o contato com amostras de OTA, diminuindo o fluxo da sonda redox.

2.2 Otimização de condições experimentais para detecção de OTA

Para avaliar a reprodutibilidade e o desvio experimental padrão (S.D.), os dados apresentados em três repetições. Observamos um aumento gradual na resistência do Rct de $0,13 \text{ k}\Omega$ (1 pg.mL^{-1}) para $0,509 \text{ k}\Omega$ (100 pg.mL^{-1}). As respostas voltamétricas e impedimétricas do aptasensor contra OTA ($1, 25, 50, 75$ e 100 pg.mL^{-1}) são mostradas na Figura 3.

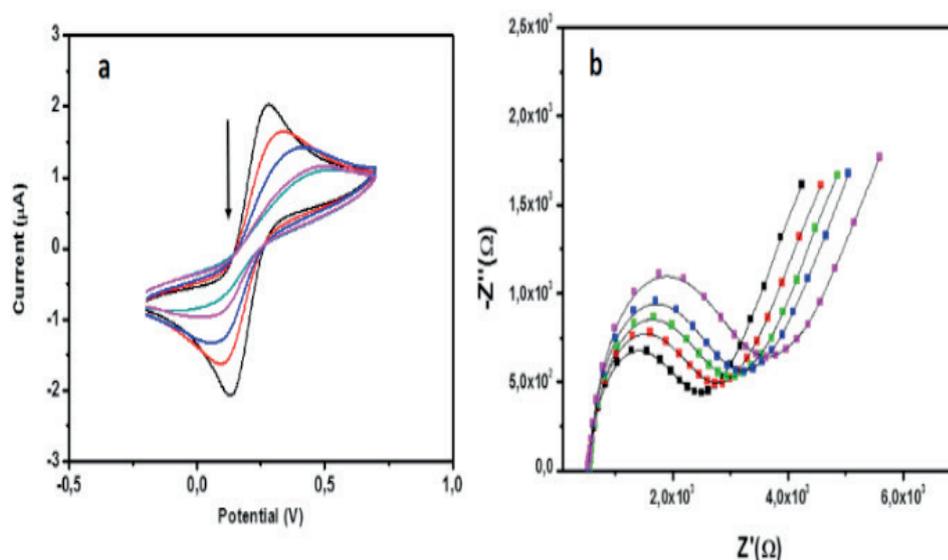


Figura 3. Voltamogramas cíclicos (a) e gráficos de Nyquist (b) do aptasensor após exposição a diferentes concentrações de OTA ($1,0, 25,0, 50,0, 75,0$ e $100,0 \text{ pg.uL}^{-1}$): (■) $1,0 \text{ pg.mL}^{-1}$; (■) $25,0 \text{ pg.mL}^{-1}$; (■) $50,0 \text{ pg.mL}^{-1}$; (■) $75,0 \text{ pg.mL}^{-1}$; (■) $100,0 \text{ pg.mL}^{-1}$.

Os pontos dispersos representam os resultados experimentais enquanto as linhas pretas sólidas correspondem às curvas de ajuste de o circuito equivalente. A análise de circuito equivalente é mostrada na Tabela 2, o Rct é o parâmetro mais sensível e, portanto, é conveniente avaliar a interação do sensor com a toxina em relação à variação relativa de Rct, definida: $\% \Delta R_{ct} = \frac{([R_{ct}]_{(B-AFB1)} - [R_{ct}]_B) / [R_{ct}]_B \times 100}{(2)}$, R_{ctB} e $R_{ctB-OTA}$ correspondem à resposta do biossensor antes e depois da interação com o OTA, respectivamente. A relação entre $\Delta R_{ct}\%$ e concentração de OTA é mostrada na

Fig. 4a. A cobertura da superfície alvo (θ), associada ao preenchimento dos locais de reconhecimento, pode ser calculada por: $\theta = 1 - RB / RC$ (3), onde RB é a resistência de transferência de carga para o sistema Cys-NTCs-ZnONPs-Apt e RC é a resistência de transferência de carga obtida após o reconhecimento de diferentes concentrações de OTA. A Fig. 4b mostra um gráfico de θ em função da concentração de OTA. O valor aumenta com o aumento da concentração é encontrado em 0,70 (70%) das 100 $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$.

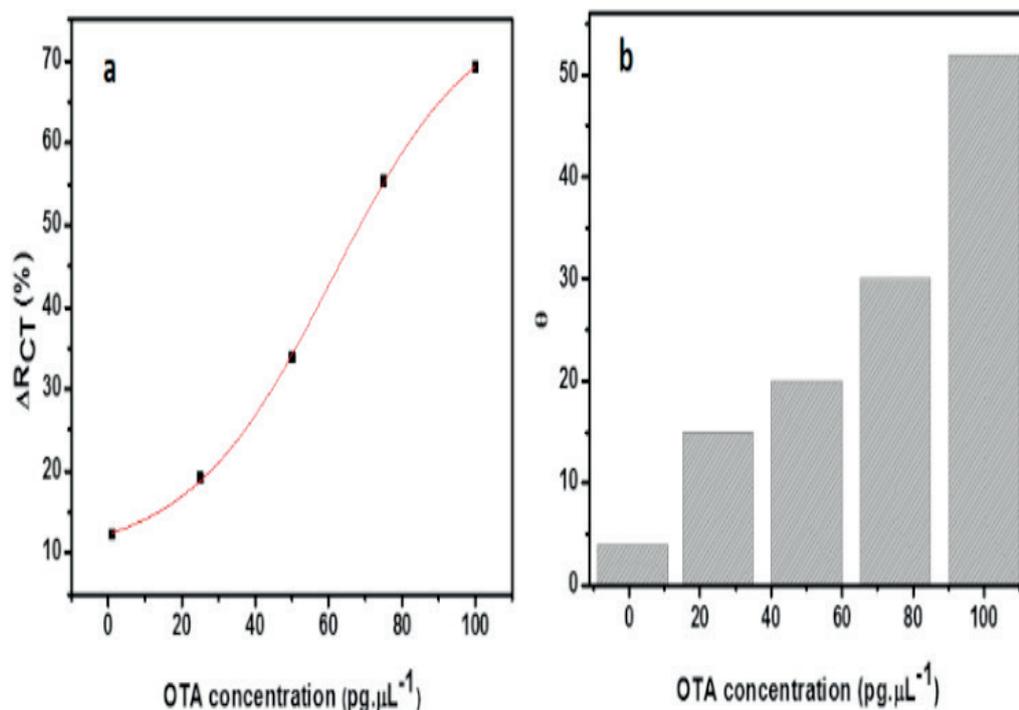


Figura 4. Transferência de carga relativa (Rct%) do aptasensor (a) e revestimento de superfície (b) para o aptasensor em relação às concentrações de OTA.

2.3 Seletividade do sensor

A seletividade foi avaliada testando o sensor em amostras de café torrado contaminadas com OTA para amostras positivas e aflatoxinas B1, B2, G1, G2 e Patulina como amostras negativas. Essas micotoxinas têm em comum propriedades cancerígenas, lesões nos órgãos e induzem supressão no sistema imunológico (K'oszegi et al,2016). Nenhuma resposta significativa foi observada após as interações das aflatoxinas B1, B2, G1, G2 e Patulina na concentração de 25 $\text{pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (Tabela 2). É importante notar que essas toxinas não interferem na capacidade do sistema de detectar OTA.

<u>Modified electrode</u>	OTA Coffee target [pg, μ L ⁻¹]	R _{ct} (k Ω)	Q (μ F)	N
<u>Bare gold electrode</u>	-	0.07 \pm 0.21	3.95 \pm 0.01	0.34 \pm 0.01
<u>Cys_NTC_ZnO_Apt</u>	-	0.13 \pm 0.30	4.68 \pm 0.01	0.62 \pm 0.01
Sensor system-OTA target	1	0.146 \pm 0.14	2.81 \pm 0.01	0.63 \pm 0.02
Sensor system-OTA target	25	0.155 \pm 0.15	2.85 \pm 0.02	0.78 \pm 0.02
Sensor system-OTA target	50	0.174 \pm 0.20	4.68 \pm 0.04	0.60 \pm 0.30
Sensor system-OTA target	75	0.202 \pm 0.30	6.50 \pm 0.01	0.74 \pm 0.02
Sensor system-OTA target	100	0.220 \pm 0.20	7.57 \pm 0.01	0.80 \pm 0.04
Sensor system-Coffee OTA target	1	0.420 \pm 0.40	4.81 \pm 0.02	0.67 \pm 0.02
Sensor system-Coffee OTA target	25	0.422 \pm 0.15	4.86 \pm 0.02	0.79 \pm 0.01
Sensor system-Coffee OTA target	50	0.440 \pm 0.20	5.28 \pm 0.04	0.80 \pm 0.34
Sensor system-Coffee OTA target	75	0.465 \pm 0.30	5.58 \pm 0.03	0.84 \pm 0.38
Sensor system-Coffee OTA target	100	0.509 \pm 0.52	6.51 \pm 0.01	0.90 \pm 0.04
<u>Aptasensor system-non complementary Patulin</u>	25	0.52 \pm 0.02	1.59 \pm 0.20	0.46 \pm 0.03
<u>Aptasensor system-non complementary Mix aflatoxin(B1,B2,G1,G2)</u>	25	0.28 \pm 0.42	2.96 \pm 0.25	0.42 \pm 0.05
<u>Aptasensor system-non complementary Aflatoxin B1</u>	25	0.21 \pm 0.03	2.27 \pm 0.15	0.39 \pm 0.25

Tabela 2. Valores dos elementos de circuito equivalentes dos resultados da impedância ajustada.

Sensor system = Cys_NTC_ZnO_Apt

*Valores dos elementos dos circuitos equivalente para o fitting de impedância

2.4 Detecção de OTA em amostras de café torrado

Testes foram realizados para validar a plataforma proposta para a detecção de OTA em amostras de café torrado. Segundo a UE, o limite tolerável é de 120 ng OTA por kg de peso corporal ingerido por semana (Villamizar-gallardo et al, 2017).

Os valores obtidos apresentam valores de desvio padrão (inferior a 1%), indicando a validação do sensor desenvolvido. Os resultados analíticos (Rct%) para o reconhecimento da OTA em amostras de café torrado são apresentados na Fig. 5. O sistema desenvolvido é simples, rápido e de baixo custo; os transdutores baseados no Aptamer-CNT são relativamente fáceis e rápidos de construir.

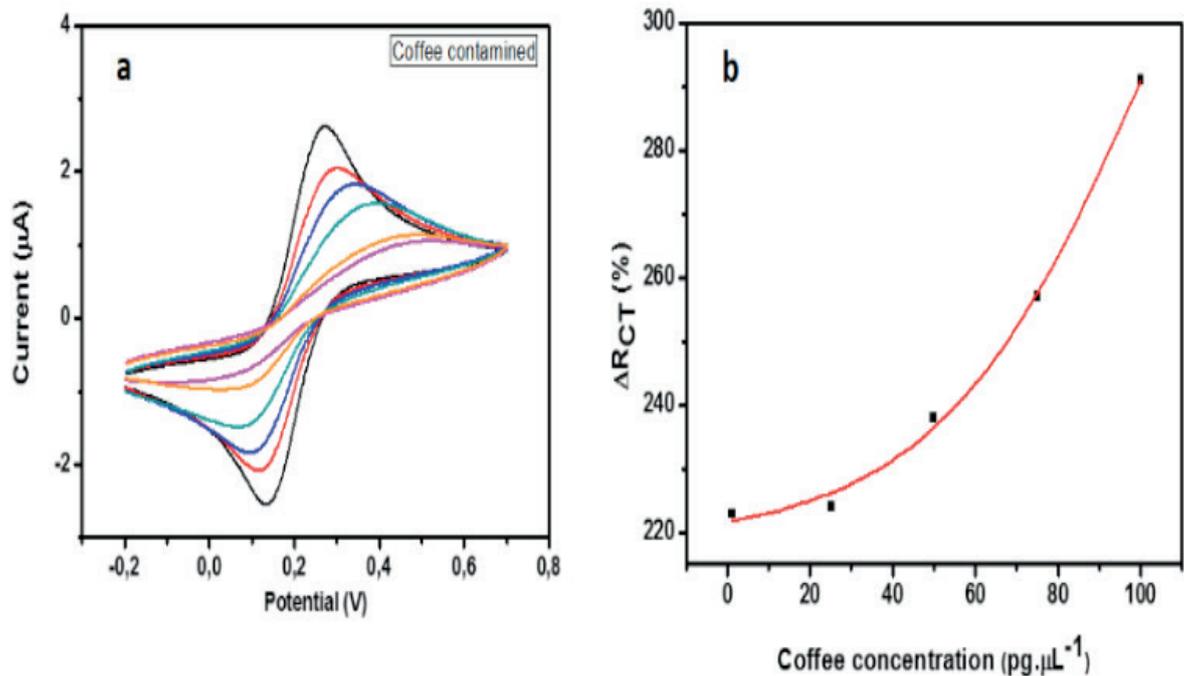


Figura 5. Avaliação eletroquímica do café. Voltametria cíclica (a): (-) aptasensor; (-) 1,0pg.mL⁻¹; (-) 25,0 pg.mL⁻¹; (-) 50,0 pg.mL⁻¹; (-) 75,0 pg.mL⁻¹; (-) 100,0 pg.mL⁻¹ e transferência de carga relativa (Rct%) em diferentes concentrações de OTA no café (b).

A estratégia impedimétrica apresentada associada aos nanotubos de carbono permitiu uma avaliação específica sem rótulo químico. Nossos resultados indicam que o ensaio aptâmico pode ser aplicado como um método analítico para detecção de OTA em amostras de café torrado.

REFERENCIAS

Al-Anati, L., Petzinger, E. **Immunotoxic activity of ochratoxin A.** *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 29 (2006) 79–90.

Asuri, P., Bale, S. S., Pangule, R. C., Shad, D. A., Kane, R. C., Dordick, J. S. **Structure, function, and stability of enzymes covalently attached to single-walled carbon nanotubes.** *Langmuir* 23 (2007) 12318-12321.

Benites, A.J., Fernandes, M., Boleto, A. R., Azevedo, S., Silva, S., Leitão, A. L. **Occurrence of ochratoxin A in roasted coffee samples commercialized in Portugal.** *Food Control*, 73 (2017) 1223-1228.

B. Prieto-Simon, M. Campas, J.L. Marty, T. Noguier, **Novel highly-performing immunosensor-based strategy for ochratoxin A detection in wine samples,** *Biosens. Bioelectron.* 23 (2008) 995–1002.

Cappozzo, J., Jackson, L., Lee, H. J., Zhou, W., Al-taher, F., Zweigenbaum, J., RYU, D. **Occurrence of Ochratoxin A in Infant Foods in the United States.** *Journal of Food Protection*, 80 (2017) 251–256.

Dzuman, Zbynek, et al. **“Multi-analyte high performance liquid chromatography coupled to high resolution tandem mass spectrometry method for control of pesticide residues, mycotoxins, and pyrrolizidine alkaloids.”** *Analytica chimica acta*863 (2015): 29-40.

Jørgensen K. **Occurrence of ochratoxin A in commodities and processed food--a review of EU occurrence data.** *Food Additives & Contaminants*, 22 (2005) 26-30.

- García-Moraleja, G., Font, G., Mañes, J., Ferrer, E. **Analysis of mycotoxins in coffee and risk assessment in Spanish adolescents and adults.** *Food and Chemical Toxicology*, 86 (2015) 225-233.
- Grasset, F., Saito, N., Li, D., Park, D., Sakaguchi, I., Ohashi, N., Duguet, E. **Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane.** *Journal of Alloys and Compounds*, 360 (2003) 298-311.
- Geremew, T., Abate, D., Landschoot, S., Haesaert, G., Audenaert, K. **Occurrence of toxigenic fungi and ochratoxin A in Ethiopian coffee for local consumption.** *Food Control*, 69 (2016) 65-73.
- Haskard, C. A., Binnion, C., Ahokas, J. **Factors affecting the sequestration of aflatoxin by *Lactobacillus rhamnosus* strain GG.** *Chemico-Biological Interactions*, 128 (2000) 39-49.
- J.C. Vidal, L. Bonel, A. Ezquerro, P. Duato, J.R. Castillo, **An electrochemical immunosensor for ochratoxin A determination in wines based on a monoclonal antibody and paramagnetic microbeads,** *Anal. Bioanal. Chem* 403 (2012) 1585–1593.
- J. Yang, P. Gao, Y. Liu, R. Li, H. Ma, B. Du, Q. Wei, **Label-free photoelectrochemical immunosensor for sensitive detection of Ochratoxin A,** *Biosens. Bioelectron.* 64 (2015) 13–18.
- Jørgensen K. **Occurrence of ochratoxin A in commodities and processed food--a review of EU occurrence data.** *Food Additives & Contaminants*, 22 (2005) 26-30.
- Lee, H. J., Ryu, D. **Significance of Ochratoxin A in Breakfast Cereals from the United States.** *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 63 (2015) 9404–9409.
- L. Bonel, J.C. Vidal, P. Duato, J.R. Castillo, **Ochratoxin A nanostructured electrochemical immunosensors based on polyclonal antibodies and gold nanoparticles coupled to the antigen,** *Anal. Method 2* (2010) 335–34.
- Low, S. S., Loh, H. S., Boey, J. S., Khiew, P. S., Chiu, W. S., Tan, M. T. **Sensitivity enhancement of graphene/zinc oxide nanocomposite-based electrochemical impedance genosensor for single-stranded RNA detection.** *Biosensors and Bioelectronics*, 94 (2017) 365-373.
- M.A. Alonso-Lomillo, O. Dominguez-Renedo, L. Ferreira-Goncalves, M.J. Arcos-Martinez, **Sensitive enzyme-biosensor based on screen-printed electrodes for Ochratoxin A,** *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1333–1337.
- M. Puiu, C. Bala, N. Jaffrezic-Renault, **Progress in biosensor for mycotoxins assay,** *Chem. Sensor 4* (2014) 1–10.
- M. Heurich, M.K.A. Kadir, I.E. Tohill, **An electrochemical sensor based on carboxymethylated dextran modified gold surface for ochratoxin A analysis,** *Sensor Act. B* 156 (2011) 162–168.
- Nemeab, K., Mohammed, A. **Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as mitigation strategies.** *Food Control*, 78 (2017), 412-425.
- O'Sullivan, C.K. **Aptasensors – the future of biosensing?** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372 (2002) 44–48.
- Patel, P., Kansara, K., Senapati, V. A., Shanker, R., Dhawan, A., Kumar, A. **Cell cycle dependent cellular uptake of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells.** *Mutagenesis*, 31 (2016) 481-490.
- Pereira, A. C.; Santos, A. D. S. and Kubota, L. T.; **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** *Química Nova*, 25 (2002), 1012-1021.

Villamizar-gallardo, R., Cruz, J.F.O., Ortiz-Rodriguez, O.O. **Efeito fungicida de nanopartículas de prata em fungos toxigênicos em cacauero**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 51, n. 12, p. 1929-1936, 2017.

DETECÇÃO ESPECÍFICA DE SCHISTOSOMA MANSONI EM LCR USANDO UM BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE DNA BASEADO EM NANOPARTICULAS DE OURO E MERCAPTOSILANO

Data de aceite: 08/01/2020

Giselle Soares dos Santos

Programa de Pós-Graduação em Bioquímica e Fisiologia, Universidade Federal de Pernambuco.
Recife-PE

César Augusto Sousa de Andrade

Programa de Pós-Graduação em Bioquímica e Fisiologia, Universidade Federal de Pernambuco.
Recife-PE

Fábio Lopes de Melo

Lab. Doenças Transmissíveis, Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz). Recife-PE

Maria Danielly Lima de Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Bioquímica e Fisiologia, Universidade Federal de Pernambuco.
Recife-PE

RESUMO: O Sistema Nervoso é o sítio ectópico mais comumente infectado pelo *Schistosoma mansoni*. Estima-se que o acometimento neurológico oscila entre 20% e 30% dos portadores de esquistossomose. Apesar dos ensaios de laboratório disponíveis, o diagnóstico da neuroesquistossomose é em grande parte presuntivo, e baseado na clínica. Assim, o emprego de metodologias diagnósticas alternativas que permitam a eficiente detecção do parasita mesmo em

baixas concentrações deverá contribuir muito para o controle desta doença. Este trabalho possui como objetivo a avaliação do processo de montagem de camadas auto-montadas de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) e posterior deposição eletroquímica de nanopartículas de ouro (NPsAu) que oferecem uma boa abordagem para a imobilização da sonda de DNA modificada com tiol no desenvolvimento de um genossensor para uso na detecção de *Schistosoma mansoni* em líquido cefalorraquidiano (LCR). Utilizamos sonda de DNA imobilizada no eletrodo para ensaios de hibridização. O sinal gerado foi monitorado pelas técnicas eletroquímicas espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica que são ferramentas importantes para a compreensão dos processos de interação que ocorrem na interface solução/eletrodo que mostraram alterações significativas nas correntes amperométricas e na resistência à transferência de carga após a exposição ao DNA do *Schistosoma mansoni*. A partir da análise dos resultados foi possível verificar que o sistema desenvolvido manteve a capacidade de estabelecer uma imobilização estável da molécula de DNA específico para a esquistossomose. Desta forma, o sensor desenvolvido foi eficiente na detecção de *Schistosoma mansoni* presente em amostras de LCR em diferentes concentrações com um

limite de detecção de 0,6 pg.µL⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Neuroesquistossomose; genossensores; nanopartículas de Ouro; Eletroquímica.

SPECIFIC DETECTION OF *SCHISTOSOMA MANSONI* IN CSF USING AN ELECTROCHEMICAL BIOSENSOR OF DNA BASED ON GOLD NANOPARTICLES AND MERCAPTOSILANE

ABSTRACT: The Nervous System is the ectopic site most commonly infected with *Schistosoma mansoni*. It is estimated that neurological involvement ranges from 20% to 30% of schistosomiasis patients. Although laboratory tests available, diagnosis of neuroschistosomiasis, particularly the spinal cord disorder, is largely presumed, based on clinic. Therefore, the use of alternative diagnostic methodologies that allow efficient detection of the parasite even at low concentrations should contribute much to the control of this disease [1]. The present work aims to evaluate the assembly process of self-assembled layers of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) and subsequent electrochemical deposition of gold nanoparticles (NPsAu) that offer a good approach for the immobilization of the thiol-modified DNA probe in the development of a genosensor for use in the detection of *Schistosoma mansoni* in cerebrospinal fluid (CSF). We used DNA probe immobilized on the electrode for hybridization assays. The generated signal was monitored by electrochemical techniques as electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry, which are important tools for understanding the interaction processes that occur at the solution / electrode interface that showed significant changes in amperometric currents and resistance to load transfer after exposure to *Schistosoma mansoni* DNA. From the analysis of the results it was possible to verify that the developed system maintained the ability to establish a stable immobilization of the specific DNA molecule for schistosomiasis. Thus, the developed sensor was efficient in the detection of *Schistosoma mansoni* present in CSF samples at different concentrations with a detection limit of 0.6 pg.µL⁻¹.

KEYWORDS: Neuroschistosomiasis; Genosensors; Gold Nanoparticles; Electrochemical.

1 | INTRODUÇÃO

Neuroesquistossomose mansônica é uma das formas de apresentação da esquistossomose e pode ser definida como uma infecção do sistema nervoso central provocado pelo helminto *Schistosoma mansoni*. Sua manifestação clínica variada, apresenta desde quadros assintomáticos até severos comprometimentos neurológicos. Quando sintomática, é um grave distúrbio no qual o prognóstico depende em grande parte do diagnóstico e tratamento precoces. Quando comparada a alta prevalência de manifestações hepato-intestinais, a manifestação neurológica da esquistossomose é considerada infrequente, no entanto, acredita-se que isto é decorrente do sub-reconhecimento desta doença (CHEN et al., 2006), portanto a sua

real prevalência é desconhecida. O comprometimento do sistema nervoso está sujeito a presença dos ovos ou dos vermes adultos nos parênquimas cerebral, medular ou no espaço subaracnóideo já que nem a casca nem o miracídio isolados levam à formação de granuloma (RASO, 1994). A presença de ovos e a resposta inflamatória desencadeada por eles é o que resulta nas lesões do tecido nervoso (MATAS, 2001). Geralmente seu diagnóstico é realizado tardiamente, frequentemente em achados de autópsia ou quando o paciente já está em fase terminal da doença. O Sistema Nervoso é o sítio ectópico mais comumente infectado pelo *Schistosoma mansoni*. Estima-se que aproximadamente 20 a 30% dos portadores da esquistossomose mansônica têm comprometimento do sistema nervoso central (MATAS, 2001; ANDRADE FILHO, 2015).

Apesar dos ensaios de laboratório disponíveis, o diagnóstico da neuroesquistossomose, particularmente do distúrbio da medula espinal, é em grande parte presuntivo, e com base na clínica. O diagnóstico definitivo é obtido pelo estudo histopatológico através da biópsia (SANTOS et al., 2001). Outros exames também podem auxiliar no diagnóstico como, por exemplo, o exame do líquido cefalorraquidiano (BRASIL, 2006).

Em adição, para o diagnóstico da esquistossomose em geral, o método mais utilizado é o exame parasitológico de fezes pela técnica de Kato-Katz (KATZ, 1974). Apesar de se mostrar pouco eficiente em pacientes que eliminam menos de 100 ovos/g de fezes (KAMMANAMURA et al., 2001). Os testes sorológicos na pesquisa de anticorpos anti-antígeno de *Schistosoma*, além de necessitar de especificidade e de padronização, também não está diretamente relacionada à neuroesquistossomose, sendo assim, limitam-se a estudos epidemiológicos, mostrando apenas o contato prévio com o parasito e não a infecção realmente ativa (RABELLO et al., 2008). Sendo assim, o emprego de metodologias diagnósticas alternativas que permitam estabelecer índices de prevalência mais próximos da realidade poderá contribuir muito para o controle desta doença.

Neste sentido, a determinação eletroquímica tem atraído bastante atenção, pois os métodos eletroquímicos têm as vantagens de baixo custo, alta sensibilidade e ser de fácil manuseio (BUSO et al., 200). Os genossensores são dispositivos eletroanalíticos que incorporam o material genético imobilizado na superfície de um transdutor, como elemento de reconhecimento, convertendo informações de interação genética em sinais analíticos mensuráveis (EGGING, 2002). Desta forma, os genossensores eletroquímicos convertem sinais de interação entre bases nitrogenadas específicas em sinais elétricos. Logo, apresentam-se como alternativa aos métodos baseados em PCR que apesar de apresentarem alta sensibilidade e especificidade na detecção de DNA parasitário, a sua utilização em estudos epidemiológicos até agora tem sido limitada, uma vez que o isolamento de DNA e subsequente amplificação utilizando este método são conhecidos por serem oneroso e necessitar de mão de obra especializada para o seu manuseio (TEM HOVE, 2008).

Os recentes avanços em biossensores baseados na hibridização de ácidos nucleicos têm levado ao desenvolvimento da tecnologia em genossensores para as análises da sequência de DNA (ERDEN et al., 2000). Especificamente, os biossensores baseados em hibridização eletroquímica, demonstram grande promessa para a identificação de patógenos, detecção de mutação, e determinação de sequência genômica (KARA et al., 2004). As propriedades das nanopartículas têm atraído muita atenção em particular as nanopartículas de ouro (NPsAu) que possuem estabilidade química, além de melhorar a sua biocompatibilidade e também as propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas da superfície do eletrodo (WU, 2008). Sendo assim o objetivo deste trabalho foi a avaliação do processo de montagem de camadas auto-montadas de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS) e posterior deposição eletroquímica de nanopartículas de ouro que oferecem uma boa abordagem para a imobilização da sonda de DNA modificada com tiol no desenvolvimento de um genossensor para uso na detecção de *Schistosoma mansoni* em líquido cefalorraquidiano (LCR).

2 | MATERIAIS E MÉTODO

2.1 Materiais

Amostras de *Schistosoma* foram fornecidas pelo Laboratório de Parasitologia do Centro de Pesquisas Aggeu Magalhães (Recife, Brasil). Todas as amostras foram previamente caracterizadas utilizando RT-qPCR. 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS), Ouro (III), cloreto hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), albumina de soro bovino (BSA), foram adquiridos da Sigma Chemical (St. Louis, MO, EUA). Ferro e ferricianeto de potássio foram obtidos da VETEC (Brasil). Todos outros produtos químicos utilizados neste trabalho foram de qualidade de grau de reagente, adquirido a partir de Sigma-Aldrich, e utilizados tal como recebidos sem purificação adicional. A água foi purificada com um sistema de purificação Millipore Milli-Q.

2.2 Deposição eletroquímica das Nanopartículas de ouro.

Uma solução de 50 mM de MPTS foi preparada misturando 3-MPTS diluído em água deionizada em uma proporção de 5: 1000 (v:v) e 600 μL de HCl a 0,1 M, a mistura foi então agitada por sonicação pelo tempo de 9 minutos, seguida de agitação magnética por mais 45 minutos. Após a preparação da solução, 4 μL foram dispersos na superfície do eletrodo de trabalho. As nanopartículas de ouro foram diretamente depositadas no eletrodo de trabalho previamente modificado com MPTS. Uma faixa de potencial de -0,2 a 1,3 V foi aplicada no eletrodo que foi ciclado 30 vezes a uma velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. O eletrodo estava imerso em uma solução para 1mM de HAuCl_4 contendo 0,5M de H_2SO_4 .

2.3 Modificação do eletrodo

O processo de deposição eletroquímica das nanopartículas de ouro foi iniciado

através da ligação com os grupos carboxílicos presentes na superfície do eletrodo de trabalho formando o sistema MPTS-NPsAu, posteriormente a sequência nucleotídica foi imobilizada na superfície das NPsAu. O DNA alvo foi diluído em solução tampão PBS 10 mM. Subseqüentemente, aqueceu-se durante 3 min a 40°C antes dos experimentos para que ocorresse a desnaturação das fitas duplas de DNA facilitando assim os processos de hibridização. A hibridização foi realizada por técnica de revestimento usando 2 μ L do DNA alvo obtido a partir de DNA alvo em diferentes concentrações. O BSA foi usado em todos os experimentos para bloquear as interações não específicas. A representação esquemática deste processo pode ser observada na figura 1.

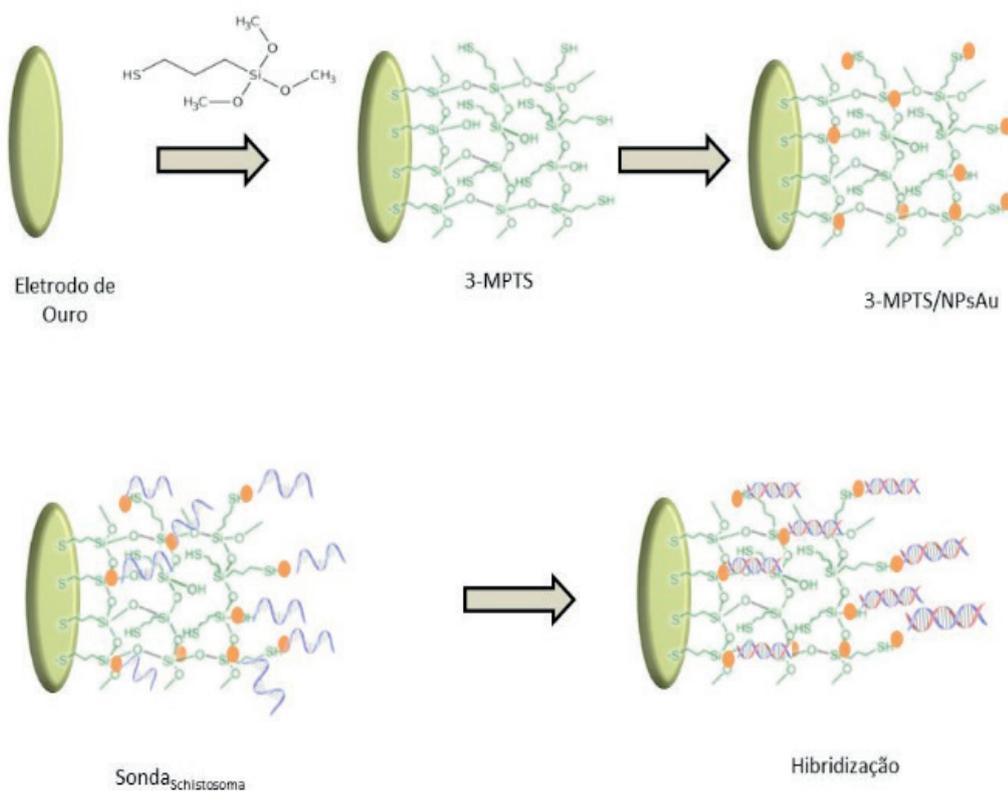


Figura 1: Representação esquemática do processo de montagem da plataforma sensora.

2.4 Medidas Eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas num PGSTAT 128N potenciostato / galvanostato (Autolab, Holanda) em uma célula eletroquímica de três eletrodos na presença de uma solução de 10 mM de $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}/K_3[Fe(CN)_6]^3$ (1:1) usado como uma sonda redox. A superfície do eletrodo de ouro foi usada como eletrodo de trabalho. Eletrodo de fio de platina e eletrodo de Ag/AgCl (solução saturada de KCl) foram usados como eletrodos auxiliares e de referência, respectivamente (Figura 1). Os experimentos de EIE foram realizados a uma frequência entre 100 mHz e 100 kHz, com uma faixa de potencial de 10 mV aplicado. As análises de VC foram realizadas em uma faixa de potenciais entre 0,7 V e -0.2V a uma velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em triplicata utilizando três amostras diferentes ($n = 3$).

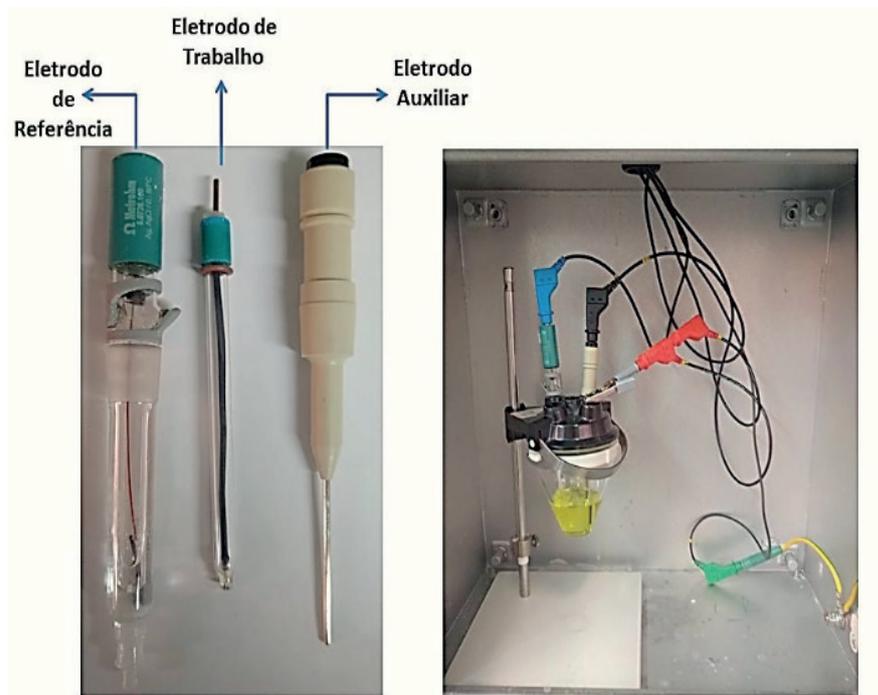


Figura 2: eletrodos de referência, trabalho e auxiliar e célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de métodos eletroquímicos para obtenção de nanopartículas tem se mostrado vantajoso por: aumentar a condutividade do eletrodo, facilitar a transferência de elétrons além de melhorar a sensibilidade analítica e seletividade (KIM et al., 2008).

A Figura 3a mostra os diagramas de Nyquist referente às etapas de montagem do genossensor onde podemos observar que antes da adição da camada de 3-MPTS no eletrodo de trabalho a resposta impedimétrica foi mínima, quase que linear. Depois da modificação do eletrodo com o MPTS houve um aumento da impedância em resposta à formação da camada de MPTS na superfície do eletrodo. Esta resposta se dá, pois o MPTS age dificultando a transferência de elétrons entre a superfície do ouro e a solução redox. O grupamento tiol expostos pelo MPTS é importante para a posterior fixação das nanopartículas de ouro (NpsAu) via eletrodeposição. Seguida da eletrodeposição das AuNPs podemos observar um decréscimo nos diâmetros do semicírculo de cole-cole. Este comportamento indica que as AuNPs foram eficientemente ancoradas pelo grupamento tiol expostos pelo MPTS levando ao aumento da área de superfície eletroativa do eletrodo. Com a imobilização da sonda de DNA tiolada, ocorreu um novo aumento da resposta impedimétrica, em decorrência à repulsão eletrostática entre o par redox e a sonda de DNA na superfície do eletrodo. Por fim, após adição de amostra com DNA complementar, novo aumento foi observado indicando a ocorrência do processo de hibridação.

Todas as etapas de construção do genossensor foram também caracterizadas por voltametria cíclica. Na análise dos voltamogramas cíclicos foi observado que após

a modificação gradativa do eletrodo houve uma diminuição na resposta voltamétrica do sistema, resultando numa diminuição dos picos catódicos e anódicos da sonda redox (Figura 3b). Em adição, após o processo de hibridação a curva voltamétrica demonstrou um comportamento sigmoidal característico de processo quase-reversível.

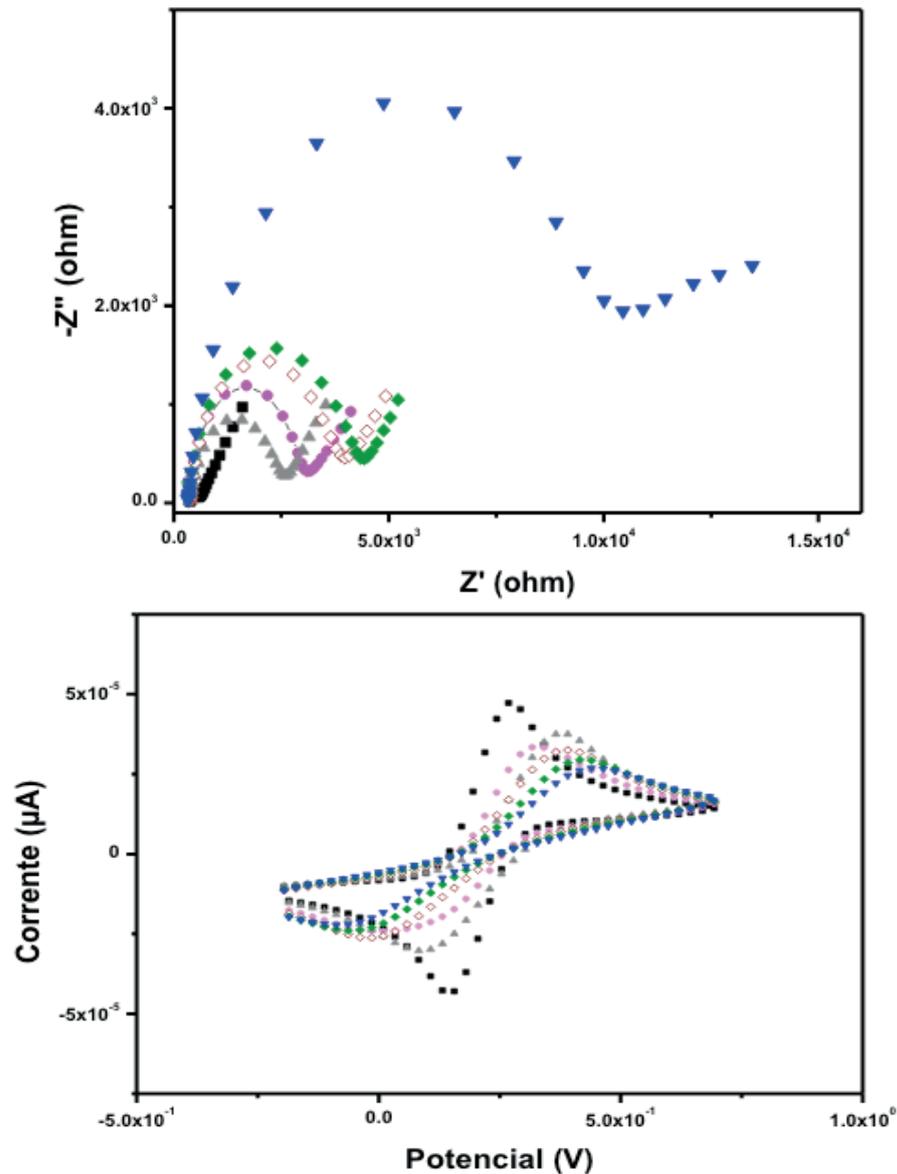


Figura 3: Diagramas de Nyquist (a) e Voltamogramas Cíclicos (b) das etapas de montagem da plataforma sensora: Limpo (■); 3-mpts (●); 3-mpts_NPsAu (▲); 3-mpts_NPsAu_SondaSchistosoma (◇); 3-mpts_NPsAu_Sonda_{Schistosoma}_BSA (◆); 3-mpts_NPsAu_Sonda_{Schistosoma}_BSA_Genoma (▼).

O diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist representa a resistência à transferência de carga (R_{ct}), que controla a cinética de transferência eletrônica do processo redox na superfície do eletrodo (WANG et al., 2011; KANG et al., 2009). A avaliação da variação do RCT (ΔRCT) permite avaliar o desempenho do genossensor. O ΔRCT foi calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta RCT(\%) = \left(\frac{R_{CT(\text{reconhecimento})} - R_{CT(\text{sensor})}}{R_{CT(\text{sensor})}} \right) \times 100$$

Sendo o $R_{CT(\text{reconhecimento})}$ o valor referente a resistência do sistema após o processo de biorreconhecimento e o $R_{CT(\text{sensor})}$ referente à camada sensora.

Amostras contendo DNA de *Schistosoma mansoni* em diferentes concentrações foram incubadas no sensor desenvolvido, visando assim analisar sua sensibilidade. A Figura 4 mostra o comportamento do sistema, Pode-se observar que o ΔR_{CT} aumenta linearmente com a concentração do analito, indicando que as moléculas de DNA alvo interagiram com a sonda *Schistosoma* imobilizada sobre a superfície do eletrodo.

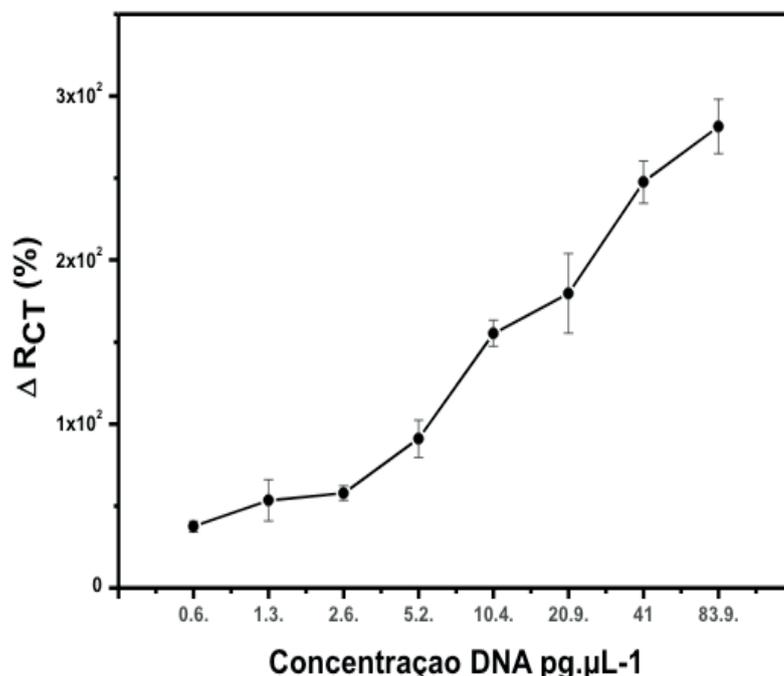


Figura 4: avaliação do RCT frente a diferentes concentrações de DNA genômico de *S. mansoni*.

A tabela abaixo traz um comparativo entre os dados de RCT de amostras de DNA_{schistosoma} purificado e amostras de LCR de pacientes com neuroesquistossomose, mostrando a eficiência do genossensor independente da prévia purificação da amostra.

Modificação do eletrodo	Sequência genômica alvo (pg.μL-1)	$R_{CT}/k\Omega$	$Q/\mu F$	n*
Eletrodo de ouro limpo	-	0.16	6.66	0.51
MPTS-NPsAu_DNA _{sondaSchistosoma}	-	3.84	2.08	0.86
Sistema sensor - DNA alvo	0.6	5.37	3.06	0.83
	1.3	5.85	3.06	0.83
	2.6	6.18	1.08	0.86
	5.2	7.64	1.23	0.86
	10.4	9.59	1.74	0.86
	20.9	11.40	1.63	0.87
	41.0	13.70	1.51	0.88
	83.9	15.10	1.44	0.89
Controle negativo	-	4.06	0.94	0.91

	60.0	11.3	2.78	0.85
Sistema sensor – LCR				
	47.0	8.57	2.93	0.79
	34.0	6.11	1.92	0.85
	30.0	5.39	2.04	0.83
	25.0	4.50	3.03	0.82

Tabela 1: Variação do R_{CT} em função da concentração genômica.

* Valores dos elementos do circuito equivalente a partir dos resultados de impedância equipados.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que o sistema desenvolvido manteve a capacidade de estabelecer uma imobilização estável da sonda específica para a *S. mansoni*, sendo assim a plataforma sensora obtida mostrou-se eficiente na detecção do genoma do *Schistosoma* frente a diferentes concentrações do DNA, com um limite de detecção de 0,6 pg.µL⁻¹. O sensor também foi eficiente na detecção de *S. mansoni* no LCR de pacientes com neuroesquistossomose sem prévia purificação. Desta forma, o genossensor desenvolvido mostra-se como uma ferramenta importante para a construção de um método diagnóstico mais sensível, rápido e com baixo para a manifestação neurológica da esquistossomose.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE FILHO, A. S., QUEIROZ, A. C., REIS, M. G., AMARAL, R. M., BRITO, R.M. **Neuroesquistossomose**. Rev. Bras. Neuro. Psiqu. 2015 Set./Dez;19(Ed. Especial):165-209
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância Epidemiológica. **Guia de vigilância epidemiológica e controle da mielorradiculopatia esquistossomótica**. Brasília (DF); 2006.
- BUSO, A., BALBO, L., GIOMO, M., FARNIA, G., SANDONA, G. **Electrochemical removal of tannins from aqueous solutions**. Ind. Eng. Chem. 2000. (39): 494–499.
- CHEN, A. W. Y., ALAM, M. H., WILLIAMSON, J. M. L., BRAWN, L. A. **An unusually late presentation of neuroschistosomiasis**. J Infect. 2006. 53, 155–158.
- EGGINS, B. R. **Chemical sensors and biosensors**. New York: Wiley, 2002.
- KANG, X., WANG, J., WU, H., AKSAY, I. A., LIU, J., LIN, Y. **Glucose oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing**. Biosens. Bioelectron. 2009, 25, 901.
- KARA, P., MERIC, B., ZEYTINOGLU, A., OZSOZ, M. **Electrochemical DNA biosensor for the detection and discrimination of herpes simplex type I and type II viroses from PCR amplified real samples**. Anal Chim Acta. 2004 (518): 69-76.
- KATZ, N., Chaves, A., Pellegrino, J. **A simple device for quantitative stool thick-smear technique in Schistosomiasis mansoni**. Rev. Inst. Med. Trop. 1972. 14, 397-400.

KIM, G.Y., SHIM, J., KANG, M.S., MOON, S.H. **Optimized coverage of gold nanoparticles at tyrosinase electrode for measurement of a pesticide in various water samples.** *J. Hazard. Mater.* 2008, 156, 141.

MATAS, S. L. A. **Neuroesquistossomose.** *Rev. Neurociências.* 2001. 9(1): 27-31

RABELLO, A., et al. **Diagnóstico parasitológico, imunológico e molecular da Esquistossomose mansoni.** In: CARVALHO, OS., COELHO, PMZ., and LENZI, HL., orgs. *Schistosoma mansoni e esquistossomose: uma visão multidisciplinar* [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2008, pp. 895-925.

RASO, P. **Esquistossomose mansônica.** In: Filho GB, Pittella JEH, Pereira FEL, Bambirra EA, Barbosa AJA, 5 ed. *Bogliolo Patologia.* Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1994. p. 1124-45

SANTOS, E.C., CAMPOS, G.B., DINIZ, A.C. **Clinical profile and criteria for the diagnosis of schistosomal myeloradiculopathy.** *Arq Neuropsiquiatric.* 2001. 59(3-B):772-7.

TEN HOVE, R. J., VAN LIESHOUT, L., BRIENEN, E. A., PEREZ, M. A, VERWEIJ, J.J. **Real-time polymerase chain reaction for detection of *Isospora belli* in stool samples.** *Diagn Microbiol Infect Dis.* 2008; 61(3):280–283.

WANG, K., LIU, Q., DAI, L., YAN, J., JU, C., QIU, B., WU, X. **A highly sensitive and rapid organophosphate biosensor based on enhancement of CdS-decorated graphene nanocomposite.** *Anal. Chim. Acta* 2011, 695, 84.

WU, W., HE, Q., JIANG, C. **Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies,** *Nanoscale Res. Lett.* 3 2008. 397–415.

PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS BIOMIMÉTICOS A PARTIR DE UM NOVO SISTEMA DE *ELECTROSPINNING* PARA ENGENHARIA DE TECIDOS DOS MENISCOS DO JOELHO

Data de submissão: 14/10/2019

Data de aceite: 08/01/2020

Thiago Domingues Stocco

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Ciências Médicas

Campinas – São Paulo

UNISA – Universidade Santo Amaro

São Paulo – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/6643357205969122>

Anderson de Oliveira Lobo

UFPI – Universidade Federal do Piauí,
Departamento de Engenharia de Materiais

- Laboratório Interdisciplinar de Materiais
Avançados

Teresina – Piauí

<http://lattes.cnpq.br/8605141883488358>

RESUMO: Os meniscos são estruturas fibrocartilaginosas intra-articulares, que possuem matriz extracelular (MEC) altamente especializada e desempenham um papel essencial na função do joelho. Contudo, apresentam baixa capacidade regenerativa. Infelizmente lesões nos meniscos são muito comuns e opções de tratamentos disponíveis tem mostrado resultados controversos. Por consequência, estratégias dentro da engenharia de tecidos têm sido investigadas com o objetivo de desenvolver potenciais tratamentos para as

lesões meniscais. O sucesso desta abordagem está intimamente ligado ao desenvolvimento de *scaffolds* capazes de mimetizar a arquitetura da MEC do menisco nativo. Nesse contexto, tem havido um crescente interesse na produção de complexos *scaffolds* tridimensionais, produzidos a partir de nanofibras alinhadas. No entanto, até o momento, nenhum método permitiu recriar integralmente a complexa organização da MEC dos meniscos. Neste estudo, nós projetamos um novo sistema de eletrospinning, no qual consistiu na modificação do coletor alvo, utilizando dois dispositivos metálicos: uma peça oca cilíndrica externa com um pino central e um cilindro oco interno móvel; com o objetivo de fabricar *scaffolds* biomiméticos para a engenharia de tecidos dos meniscos do joelho. As orientações das fibras produzidas foram analisadas quantitativamente pelo método de Transformada Rápida de Fourier (FFT) e pela ferramenta OrientationJ. Ainda, o scaffold fabricado foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados demonstraram ser uma abordagem viável para fabricação de *scaffolds* composto de fibras alinhadas circunferencialmente e radialmente. Em resumo, esta investigação demonstrou um grande potencial para a aplicação destes *scaffolds* na engenharia de tecido do menisco, uma vez que eles são capazes de reproduzir a orientação das principais fibras de colágeno

presentes na MEC do menisco do joelho.

PALAVRAS-CHAVE: eletrofição, engenharia tecidual, meniscos, biomateriais

PRODUCING BIOMIMETIC NANOMATERIALS FROM A NEW ELECTROSPINNING SETUP FOR KNEE MENISCUS TISSUE ENGINEERING

ABSTRACT: The meniscus are intra-articular fibrocartilaginous structures, with a highly specialized extracellular matrix and play an essential role in knee function. Nevertheless, it present limited regenerative capacity. Unfortunately, meniscal injuries are very common and the treatments options have shown controversial results. Therefore, tissue engineering strategies have been reported in order to provide potential treatments for meniscal lesions. The success of these strategies are directly linked to the creation of scaffolds that are able to mimic the extracellular matrix architecture of the native meniscus. In this context, there has been a growing interest in the design of complex 3D scaffolds, produced from aligned nanofiber. However, to date, no method was able to recreate the complex extracellular matrix organization of the meniscus. Herein, we proposed the design of a novel electrospinning setup, which consisted using two metallic devices as collector: an external cylindrical hollow piece with a central pin and a mobile internal hollow cylinder; in order to fabricate biomimetic scaffolds for tissue engineering of the knee meniscus. The fibers orientations were quantitatively analyzed by Fast Fourier Transform (FFT) method and software OrientationJ. Moreover, the scaffold was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). The results presented herein demonstrated a feasible approach for fabricant scaffolds constituted of both circumferentially and radially aligned fibers. In summary, this investigation demonstrated great potential for the application of these scaffolds towards meniscus tissue engineering, once they are able to reproduce the orientation of the main collagen fibers present in the extracellular matrix of the knee meniscus.

KEYWORDS: Electrospinning, tissue engineering, meniscus, biomaterials

1 | INTRODUÇÃO

Os meniscos do joelho são estruturas intra-articulares fibrocartilaginosas, que desempenham um papel essencial no funcionamento normal da articulação do joelho (FOX et al., 2015). Devido à sua complexa estrutura, reparação intrínseca e capacidade regenerativa limitadas, lesões nos meniscos comumente apresentam prognóstico ruim (FOX et al., 2015; MAKRIS; HADIDI; ATHANASIOU, 2011; SHIMOMURA et al., 2018)j Ainda, quando não tratadas corretamente, lesões meniscais levam à degeneração da cartilagem subjacente e ao início precoce da osteoartrite, limitando a função articular (ANDREWS et al., 2017).

Infelizmente, lesões nos meniscos são muito comuns e as opções terapêuticas disponíveis atualmente na prática clínica apresentam resultados controversos. Esses tratamentos falham, principalmente, em proteger a cartilagem articular à longo prazo e prevenir o surgimento da osteoartrite precocemente (HA et al., 2016; MOULTON et al.,

2016; VAN DER STRAETEN et al., 2016).

A engenharia de tecidos tem emergido como um potencial tratamento para lesões meniscais (DORAL et al., 2018; TRZECIAK et al., 2016). No entanto, o sucesso desta abordagem está intimamente ligado ao desenvolvimento de *scaffolds* de biomateriais adequados. Um *scaffold* ideal deve ser capaz de mimetizar a arquitetura da matriz extracelular (MEC) original, especialmente no caso dos tecidos, como os meniscos do joelho, que possuem propriedades mecânicas altamente anisotrópicas (MCDERMOTT; MASOUIROS; AMIS, 2008; RONGEN et al., 2014; WANG; DING; LI, 2013).

Uma tendência na engenharia de tecidos é a aplicação de nanotecnologia a fim de produzir *scaffolds* em nanoescala (DANIE KINGSLEY et al., 2013). Os *scaffolds* composto de nanofibras possuem elevada porosidade, alta relação superfície/volume, promovem uma melhor adesão e proliferação celular e facilitam o transporte de nutrientes e oxigênio durante a regeneração (KUMBAR et al., 2008; RENEKER; YARIN, 2008). Além disso, as nanofibras estão na mesma escala de tamanho dos componentes da MEC, permitindo simular o ambiente original e possibilitando que as células se comportem semelhantemente as células do tecido nativo (MAKRIS; HADIDI; ATHANASIOU, 2011).

O *electrospinning*, comumente traduzido como eletrofiação tem se demonstrado uma poderosa ferramenta para a fabricação de nanofibras para a engenharia de tecidos, uma vez que é um método simples, de baixo custo, versátil e capaz de formar *scaffolds* organizados de tal forma a mimetizar os componentes da MEC (KHORSHIDI et al., 2016). Conseqüentemente, vários autores desenvolveram métodos para controlar o alinhamento das nanofibras eletrofiadas (FISHER et al., 2013; LIU; THOMOPOULOS; XIA, 2012; PARK et al., 2016; WANG; DING; LI, 2013; XIE et al., 2010). No entanto, criar um sistema de eletrofiação capaz de construir *scaffolds* que mimetizem a complexa organização da MEC dos meniscos do joelho permanece um desafio.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi projetar e desenvolver um novo sistema de eletrofiação capaz de fabricar *scaffolds* tridimensionais compostos por nanofibras alinhadas circunferencialmente e radialmente, dessa forma, reproduzindo a organização e arquitetura dos principais componentes estruturais da MEC, as fibras de colágeno, do menisco do joelho.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A sistema de eletrofiação desenvolvido para este trabalho é composto por uma seringa de vidro com agulha metálica, uma fonte elétrica de alta tensão (230-30R, Bertan) uma bomba de infusão (KDS100, KD Scientific) e um coletor metálico modificado acoplado à um motor trifásico (W22, WEG), comandado por um inversor de frequência (CFW080016B2024PSZ, WEG).

O projeto do coletor inclui dois dispositivos metálicos (alumínio): uma peça cilíndrica, oca, formando um anel externo, com um pino central; e um dispositivo

interno móvel, composto de um cilindro com furo no centro.

As peças foram projetadas de forma que a área útil de coleta de fibras forme um anel completo com 60 mm de diâmetro externo e 12 mm de espessura, a fim de produzir um *scaffold* compatível com as dimensões do menisco medial humano (MICKIEWICZ et al., 2015).

Para a produção de nanofibras foram preparadas soluções poliméricas utilizando Policaprolactona (PCL, massa molecular média de 80 kDa, Sigma-Aldrich), com 0,12 g mL⁻¹, dissolvido em Clorofórmio (Sigma-Aldrich) e Dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich). A razão entre os solventes, Clorofórmio e DMF, foi de 75/ 25 (v/v).

Inicialmente o PCL misturado ao Clorofórmio foi deixado sob agitação em sistema fechado até que o polímero ficasse visivelmente dissolvido (aproximadamente 2 horas). Imediatamente após, foi adicionado a proporção de DMF à mistura, que finalmente ficou mantida sob agitação magnética por 24 horas, a fim de garantir completa homogeneidade da solução.

Salientamos que, tanto a concentração do polímero, quanto a escolha e a razão dos solventes, foram determinados baseados em resultados de estudos que nós realizamos previamente.

Inicialmente, a solução foi colocada na seringa de vidro de 3 ml equipada com agulha metálica (19G, Inbras) e acoplada à bomba de infusão. A agulha metálica foi então ligada a fonte de alta tensão e os dispositivos do coletor metálico aterrados. A seringa e a agulha são configuradas de forma que os jatos eletrofiados sejam guiados para sua base do cilindro metálico.

As etapas de produção do *scaffold* biomimético estão ilustradas nos diagramas esquemáticos da Figura 1.

Primeiramente, foi utilizado o coletor de forma estacionária, sem a participação do dispositivo interno (recuado), de tal forma a criar uma estrutura com um anel externo e um pino central (Figura 1A). Essa configuração nos permite produzir Fibras Alinhadas Radialmente (FARad).

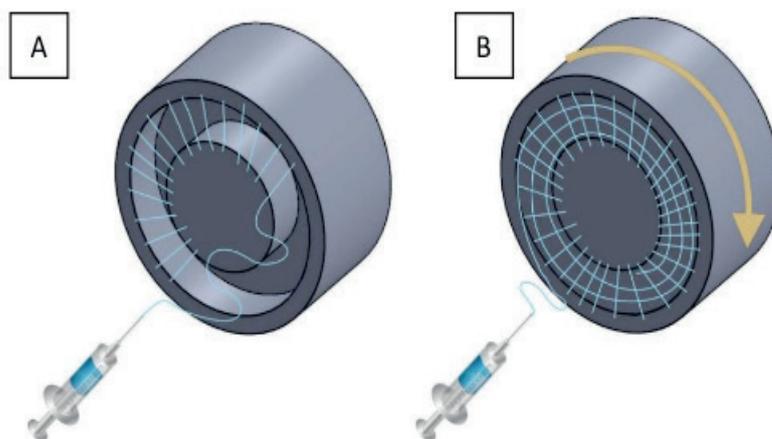


Figura 1. Diagrama esquemático mostrando uma simulação da produção de fibras radialmente alinhadas. Fabricação de nanofibras alinhadas radialmente (A) e a fabricação de nanofibras

Na segunda etapa, o dispositivo interno é trazido para frente formando um cilindro sólido que, através do acionamento do motor, passa a mover-se em rotação, criando Fibras Alinhadas Circunferencialmente (FACirc) sobre as fibras radialmente alinhadas (Figura 1B).

Finalmente, na terceira etapa, o material produzido foi dividido em duas partes iguais com o propósito de gerar *scaffolds* com as mesmas dimensões do menisco medial humano (MICKIEWICZ et al., 2015).

A Figura 2 ilustra o resultado final de cada etapa da construção do *scaffold*.

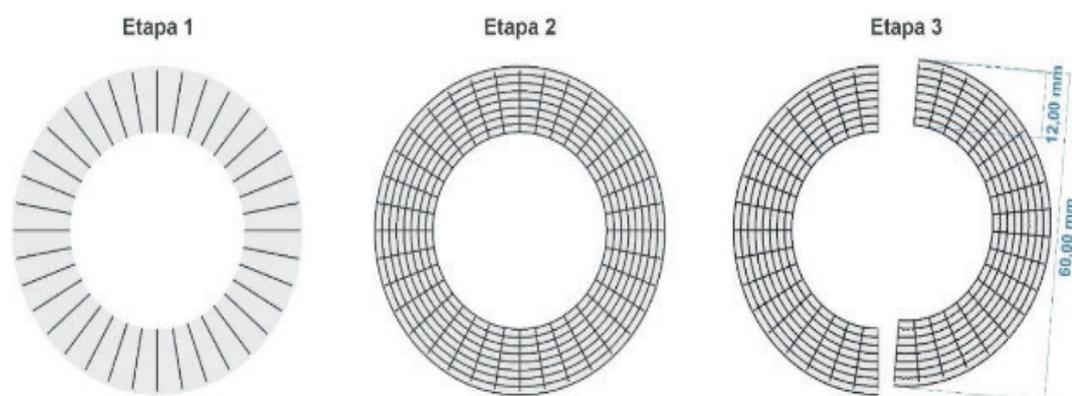


Figura 2. Ilustração do produto final obtido em cada etapa da fabricação do *scaffold* biomimético.

Fonte: Autor

Os parâmetros do processo de eletrofiação, foram previamente estabelecidos e estão apresentados na Tabela 1.

Parâmetros	Produção de FARad	Produção de FACirc
Distância entre a agulha e coletor (cm)	10	14
Vazão da solução (ml.h-1)	0,4	0,8
Tensão (kV)	23	20
Velocidade do coletor (rpm)	0	3000

Tabela 1. Parâmetros do processo de eletrofiação

Ainda, tanto para produção de FARad como FACirc, a temperatura foi controlada entre 20-25 °C, e umidade relativa do ar entre 30-35%.

A morfologia e a distribuição espacial das fibras produzidas foram analisadas por meio de micrografias obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (EVO-MA10, Zeiss). Para tanto, amostras do *scaffold* produzido foram cortadas e fixadas sobre um suporte de alumínio padrão para amostras (*stub*) com o auxílio de fita adesiva dupla

face e posteriormente submetidas ao processo de metalização por ouro (Metalizadora modelo KV550, EmiTech).

Para determinação do diâmetro médio das fibras, as micrografias foram analisadas usando o software ImageJ (NIH, <http://rsb.info.nih.gov/ij>). Um total de 100 fibras foram medidas de cada tipo de alinhamento: FARad como FACirc.

As diferenças entre os valores de diâmetro médio encontrados entre os grupos foram analisadas estatisticamente pelo teste t de Student. Valores de $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos.

A análise por transformada rápida de Fourier (FFT) foi utilizada para avaliar quantitativamente o alinhamento das fibras produzidas, tal como descrito por (AYRES et al., 2006, 2008).

A função FFT utiliza um algoritmo para converter as informações de domínio espacial presentes na imagem original para um domínio de frequência definido matematicamente. O domínio de frequência mapeia a taxa na qual a intensidade de pixels da imagem varia no domínio espacial. A imagem resultante contém pixels em escala de cinza distribuídos em um padrão que reflete o grau de alinhamento das fibras presentes na imagem original. Quando utilizado FFT em uma imagem com fibras aleatórias, a imagem produzida gerada contém pixels distribuídos de forma simétrica (circular). Em contraste, a FFT em uma imagem contendo fibras alinhadas resulta em uma imagem com pixels distribuídos preferencialmente em uma orientação específica.

Posteriormente, para quantificar alinhamento, um gráfico de distribuição de frequência FFT pode ser construído adicionando uma projeção circular sobre a imagem processada e somando a intensidade de pixels em cada ângulo ao longo da direção radial (entre 0° e 360°). A posição dos picos no eixo horizontal do gráfico indica o principal ângulo de orientação das fibras analisadas.

Para nossa análise, FARad e FACirc foram coletadas separadamente em lâminas de vidro e visualizadas pelo microscópio óptico (DM2700M, Leica). Imagens digitalizadas foram então obtidas de 5 regiões diferentes de cada tipo de orientação (Figura 3), à uma distância 24 mm do centro. Em seguida as imagens foram processadas utilizando o software ImageJ (NIH, <http://rsb.info.nih.gov/ij>) suportado pelo *plug-in* Oval Profile (de autoria de William O'Connell). Os dados de FFT foram normalizados e representados em unidades arbitrárias, permitindo a comparação direta entre as diferentes amostras.

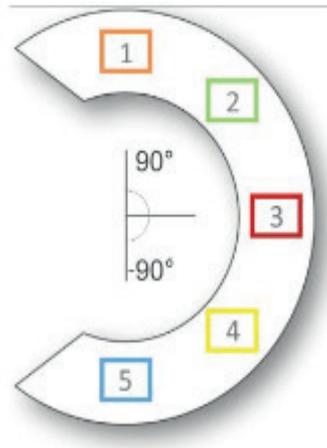


Figura 3. Desenho esquemático mostrando a localização das amostras retiradas para a análise por FFT

Fonte: Autor

Para as mesmas amostras citadas acima, adicionalmente, também foi avaliada a qualidade do alinhamento das fibras.

Para essa análise utilizamos o plug-in OrientationJ (Biomedical Image Group) para o software ImageJ (NIH, <http://rsb.info.nih.gov/ij>) (REZAKHANIHA et al., 2012). Essa ferramenta foi recentemente validada para análise de orientação de nanofibras (HOTALING et al., 2015).

Os resultados são expressos em um coeficiente de coerência, que varia de 0 a 1. Um coeficiente de Coerência próximo de 1, representa uma orientação das fibras altamente coerente, enquanto um coeficiente de coerência próximo de 0, indica nenhuma orientação preferencial.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Modificações no design do coletor têm sido uma abordagem frequente para produção de fibras alinhadas. Diversos autores têm mostrado êxito na fabricação de *scaffolds* com fibras alinhadas em orientações específicas modificando as configurações do coletor alvo (FISHER et al., 2013; MI et al., 2015; PARK; YANG, 2011; WU; QIN, 2013; XIE et al., 2010). Entretanto, nosso trabalho foi o primeiro a propor o desenvolvimento de um dispositivo coletor capaz de produzir fibras alinhadas radialmente e circunferencialmente, tal como as principais fibras de colágeno que compõem a MEC do menisco dos joelhos.

Como pode ser visto na imagem, a seringa e a agulha foram posicionadas de tal forma que os jatos eletrofiados pudessem ser direcionados para a base do cilindro metálico (coletor alvo aterrado).

Os fenômenos envolvidos na produção de nanofibras radialmente alinhadas foram descritos por Xie et al. (2010).

Ao contrário de um sistema de eletrofiação configurado com coletor convencional,

os vetores do campo elétrico são divididos em duas frações quando se aproximam do coletor alvo, apontando tanto para o pino central como para o anel periférico, alinhando as fibras por força eletrostática. Por outro lado, as fibras alinhadas circunferencialmente são produzidas por forças mecânicas originadas do contato das fibras eletrofiadas com o coletor alvo em rotação (FISHER et al., 2013).

O material produzido ao final de cada uma das 3 etapas descritas anteriormente, pode ser visualizado na Figura 4.

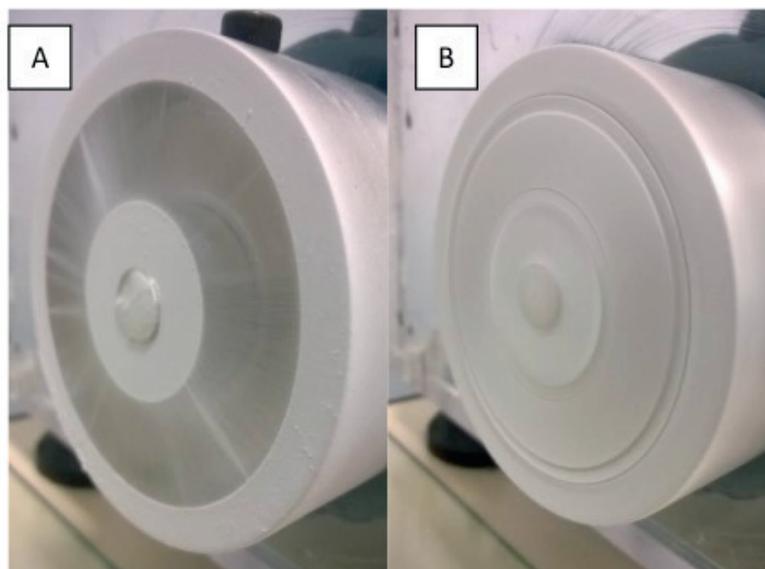


Figura 4. Fotografia das fibras depositadas sobre o coletor alvo ao final da etapa 1 (A) e etapa 2 (B)

Fonte: Autor

É possível observar a formação de fibras orientadas radialmente no final da etapa 1. No entanto, devido a maior densidade de fibras, nenhuma orientação preferencial pode ser visualizada macroscopicamente ao final da etapa 2.

A fotografia do material final produzido, mostra que o *scaffold* possui formato e dimensões compatíveis com o tamanho médio menisco medial humano. No entanto, é necessário observar que existem variações anatômicas nos meniscos do joelho entre diferentes faixas etárias, etnias e condições patológicas (BLOECKER et al., 2012) and in-plane resolution: 0.37 × 0.70 mm.

Portanto, pode-se concluir que houve a eliminação total do solvente durante o processo de eletrofiação e que o material não contém contaminantes.

Na Figura 5A é mostrada uma micrografia obtida por MEV do *scaffold* produzido pelo sistema de eletrofiação desenvolvido.

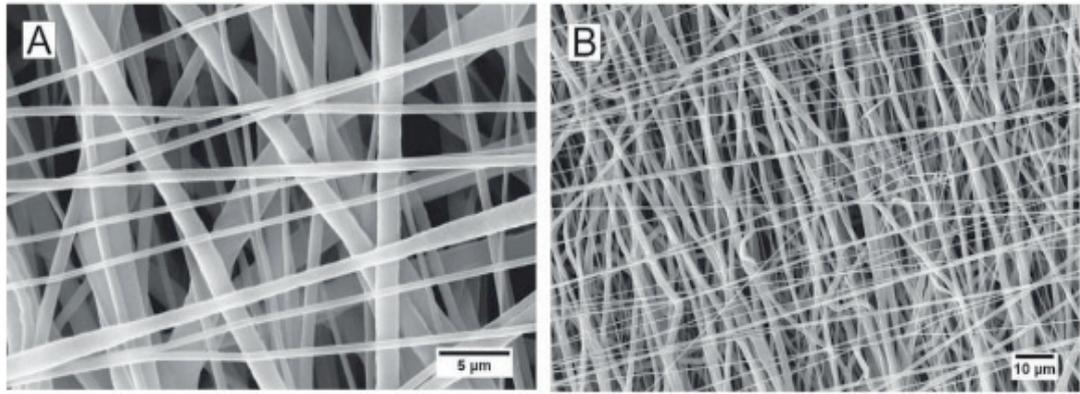


Figura 5. Micrografia do *scaffold* produzida obtida por MEV

Fonte: Autor

Em geral, podemos observar uma diferença morfológica entre as fibras mais superficiais (FARad) e mais profundas (FACirc). O diâmetro médio de FARad e FACirc foram 239 ± 32 nm e 485 ± 122 nm, respectivamente. Tais diferenças podem ser atribuídas a maior tensão e menor vazão da solução utilizados na produção de NARad.

A morfologia das fibras pode ser controlada por simples modificações nos parâmetros do processo de eletrofição, tais como: tensão aplicada, vazão, e distância da agulha metálica ao coletor (BEACHLEY; WEN, 2009; PILLAY et al., 2013).

Vale destacar que essa morfologia diferente entre os tipos de orientações das fibras produzidas neste trabalho, foi propositalmente estabelecida, uma vez que no tecido meniscal nativo, as fibras de colágeno orientadas radialmente são mais finas que as fibras de colágeno orientadas circunferencialmente (PETERSEN; TILLMANN, 1998).

A distribuição espacial das fibras no *scaffold* pode ser melhor visualizada pela micrografia mais ampla, mostrada na Figura 5B.

Este arranjo é consistente com os dois principais componentes estruturais da MEC dos meniscos do joelho: as fibras de colágeno orientadas circunferencialmente e radialmente.

A análise do alinhamento das fibras por FFT é mostrada na Figura 6. Podemos destacar como principal resultado, que o sistema de eletrofição desenvolvido foi capaz de produzir fibras alinhadas radialmente e circunferencialmente com sucesso.

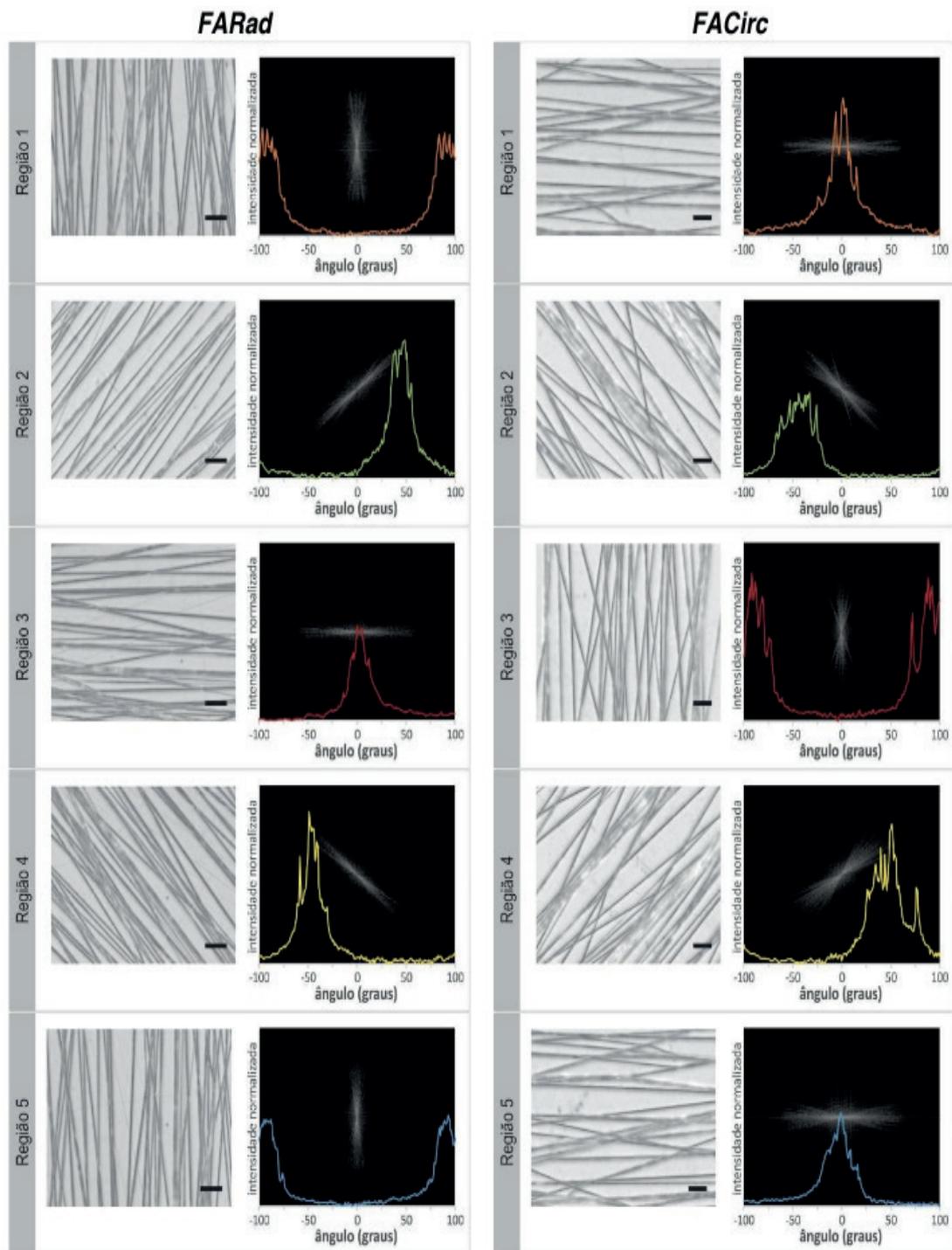


Figura 6. Análise do alinhamento das FARad e FACirc por FFT em cada região: Imagem original (à esquerda) e gráfico plotado utilizando a imagem de domínio de frequência gerada após aplicação de FFT (à direita). Barra de escala: 10 μm .

Fonte: Autor

O elevado grau de alinhamento também foi confirmado pelos altos valores dos coeficientes de coerência mostrados na tabela 2.

Região	Coeficiente de coerência	
	FARad	FACirc
1	0.872	0.885
2	0.914	0.890
3	0.885	0.852

4	0.917	0.886
5	0.882	0.879

Tabela 2. Análise da coerência do alinhamento das fibras produzidas.

Um *scaffold* constituído de nanofibras alinhadas proporciona um microambiente capaz de mimetizar a organização da MEC nativa, guiando a proliferação celular e a regeneração tecidual (WANG; DING; LI, 2013). A organização adequada do neotecido formado é fundamental para que tecidos com propriedades anisotrópicas, tais como os meniscos do joelho, possam desempenhar suas funções.

Scaffolds de nanofibras alinhadas têm mostrado propriedades superiores, não apenas nas propriedades mecânicas, mas também na capacidade de modelar a morfologia celular, em guiar a migração das células, além de afetar positivamente a diferenciação celular (ABBASI et al., 2016; BAKER; MAUCK, 2007; HAN et al., 2016; LIU; THOMOPOULOS; XIA, 2012; XIE et al., 2010).

Fisher et al. (2013) propuseram um método de eletrofiação para construir *scaffolds* que pudessem mimetizar a arquitetura microscópica e macroscópica dos meniscos do joelho. No entanto, fabricaram *scaffolds* compostos de fibras alinhadas em apenas uma orientação, circunferencialmente.

Recentemente, Fisher et al. (2015) fabricaram *scaffolds* multicamadas compostos de fibras alinhadas em diferentes orientações, para aplicação na regeneração de lesões meniscais. Entretanto, as fibras orientadas radialmente novamente foram ausentes.

Dessa forma, nosso trabalho foi o primeiro a propor a construção de *scaffolds* compostos de fibras alinhadas circunferencialmente e radialmente, com o objetivo de reproduzir integralmente os principais componentes estruturais da MEC dos meniscos do joelho.

4 | CONCLUSÕES

Em resumo, nós projetamos e construímos um novo sistema de eletrofiação que permitiu a produção de *scaffolds* tridimensionais constituídos de fibras alinhadas circunferencialmente e radialmente, com dimensões compatíveis com o menisco medial humano. Os resultados aqui apresentados demonstraram grande potencial para a aplicação destes *scaffolds* na engenharia de tecido do menisco do joelho, uma vez que eles são capazes de reproduzir a orientação das principais fibras de colágeno presentes na MEC do tecido original.

Baseado nos resultados obtidos, em estudos futuros pretende-se fabricar *scaffolds* bioreabsorvíveis, que além de mimetizar a MEC original, também possuam propriedades mecânicas similares ao menisco nativo. Ainda, pretende-se avaliar o comportamento *in vitro* de células meniscais e células-tronco mesenquimais quando cultivadas sobre o *scaffold*, bem como caracterizar a qualidade e conteúdo do novo tecido formado.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, N. et al. Influence of oriented nanofibrous PCL scaffolds on quantitative gene expression during neural differentiation of mouse embryonic stem cells. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 104, n. 1, p. 155–164, 2016.
- ANDREWS, S. H. J. et al. Current concepts on structure–function relationships in the menisci. **Connective Tissue Research**, v. 58, n. 3–4, p. 271–281, 4 maio 2017.
- AYRES, C. et al. Modulation of anisotropy in electrospun tissue-engineering scaffolds: Analysis of fiber alignment by the fast Fourier transform. **Biomaterials**, v. 27, n. 32, p. 5524–5534, 2006.
- AYRES, C. E. et al. Measuring fiber alignment in electrospun scaffolds: A user’s guide to the 2D fast Fourier transform approach. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 19, n. 5, p. 603–621, 2008.
- BAKER, B. M.; MAUCK, R. L. The effect of nanofiber alignment on the maturation of engineered meniscus constructs. **Biomaterials**, v. 28, n. 11, p. 1967–1977, 2007.
- BEACHLEY, V.; WEN, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 3, p. 663–668, 2009.
- BLOECKER, K. et al. Morphometric differences between the medial and lateral meniscus in healthy men -A three-dimensional analysis using magnetic resonance imaging. **Cells Tissues Organs**, v. 195, n. 4, p. 353–364, 2012.
- DANIE KINGSLEY, J. et al. Nanotechnology for tissue engineering: Need, techniques and applications. **Journal of Pharmacy Research**, v. 7, n. 2, p. 200–204, 2013.
- DORAL, M. N. et al. Modern treatment of meniscal tears. **EFORT Open Reviews**, v. 3, n. 5, p. 260–268, maio 2018.
- FISHER, M. B. et al. Organized nanofibrous scaffolds that mimic the macroscopic and microscopic architecture of the knee meniscus. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 1, p. 4496–4504, 2013.
- FISHER, M. B. et al. Engineering meniscus structure and function via multi-layered mesenchymal stem cell-seeded nanofibrous scaffolds. **Journal of Biomechanics**, v. 48, n. 8, p. 1412–1419, 2015.
- FOX, A. J. S. et al. The human meniscus: A review of anatomy, function, injury, and advances in treatment. **Clinical Anatomy**, v. 28, n. 2, p. 269–287, mar. 2015.
- HA, A. Y. et al. Controversial role of arthroscopic meniscectomy of the knee: A review. **World Journal of Orthopedics**, v. 7, n. 5, p. 287, 2016.
- HAN, J. et al. Cell alignment induced by anisotropic electrospun fibrous scaffolds alone has limited effect on cardiomyocyte maturation. **Stem Cell Research**, v. 16, n. 3, p. 740–750, 2016.
- HOTALING, N. A. et al. DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool. **Biomaterials**, v. 61, p. 327–338, 2015.
- KHORSHIDI, S. et al. A review of key challenges of electrospun scaffolds for tissue-engineering applications. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 10, n. 9, p. 715–738, 2016.
- KUMBAR, S. G. et al. Electrospun nanofiber scaffolds: Engineering soft tissues. **Biomedical**

Materials, v. 3, n. 3, p. 034002, 2008.

LIU, W.; THOMOPOULOS, S.; XIA, Y. Electrospun nanofibers for regenerative medicine. **Advanced Healthcare Materials**, v. 1, n. 1, p. 10–25, 2012.

MAKRIS, E. A.; HADIDI, P.; ATHANASIOU, K. A. The knee meniscus: Structure–function, pathophysiology, current repair techniques, and prospects for regeneration. **Biomaterials**, v. 32, n. 30, p. 7411–7431, out. 2011.

MCDERMOTT, I. D.; MASOUROS, S. D.; AMIS, A. A. Biomechanics of the menisci of the knee. **Current Orthopaedics**, v. 22, n. 3, p. 193–201, 2008.

MI, S. et al. A novel electrospinning setup for the fabrication of thickness-controllable 3D scaffolds with an ordered nanofibrous structure. **Materials Letters**, v. 160, p. 343–346, 2015.

MICKIEWICZ, P. et al. X-ray microtomography-based measurements of meniscal allografts. **Orthopaedics and Traumatology: Surgery and Research**, v. 101, n. 3, p. 319–324, 2015.

MOULTON, S. G. et al. Surgical Techniques and Outcomes of Repairing. **Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic and Related Surgery**, v. 32, n. 9, p. 1919–1925, 2016.

PARK, S. H. et al. Creation of a Hybrid Scaffold with Dual Configuration of Aligned and Random Electrospun Fibers. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 4, p. 2826–2832, 2016.

PARK, S. H.; YANG, D. Y. Fabrication of aligned electrospun nanofibers by inclined gap method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 3, p. 1800–1807, 2011.

PETERSEN, W.; TILLMANN, B. Collagenous fibril texture of the human knee joint menisci. **Anatomy and Embryology**, v. 197, n. 4, p. 317–324, 1998.

PILLAY, V. et al. A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–22, 2013.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, maio 2008.

REZAKHANIHA, R. et al. Experimental investigation of collagen waviness and orientation in the arterial adventitia using confocal laser scanning microscopy. **Biomechanics and Modeling in Mechanobiology**, v. 11, n. 3–4, p. 461–473, 2012.

RONGEN, J. J. et al. Biomaterials in search of a meniscus substitute. **Biomaterials**, v. 35, n. 11, p. 3527–3540, abr. 2014.

SHIMOMURA, K. et al. Meniscal repair and regeneration: Current strategies and future perspectives. **Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma**, v. 9, n. 3, p. 247–253, jul. 2018.

TRZECIAK, T. et al. Application of cell and biomaterial-based tissue engineering methods in the treatment of cartilage, menisci and ligament injuries. **International Orthopaedics**, v. 40, n. 3, p. 615–624, 14 mar. 2016.

VAN DER STRAETEN, C. et al. Meniscal allograft transplantation does not prevent or delay progression of knee osteoarthritis. **PLoS ONE**, v. 11, n. 5, p. 1–14, 2016.

WANG, X.; DING, B.; LI, B. Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. **Materials Today**, v. 16, n. 6, p. 229–241, 2013.

WU, S. H.; QIN, X. H. Uniaxially aligned polyacrylonitrile nanofiber yarns prepared by a novel modified electrospinning method. **Materials Letters**, v. 106, p. 204–207, 2013.

XIE, J. et al. Radially aligned, electrospun nanofibers as dural substitutes for wound closure and tissue regeneration applications. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5027–5036, 2010.

PLATAFORMA NANOSTRUTURADA BASEADA EM APTÂMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A

Data de aceite: 08/01/2020

Maurilia Palmeira da Costa

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Ítala Gabriela Tavares Lima

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Idjane Silva de Oliveira

Centro Acadêmico de Vitoria, Universidade Federal de Pernambuco, 55608-680, Vitória de Santo Antão, PE, Brazil.

Cesar Augusto Souza de Andrade

Departamento de Bioquímica, Laboratório de Biodispositivos Nanoestruturados, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

Maria Danielly Lima de Oliveira

Departamento de Bioquímica, Laboratório de Biodispositivos Nanoestruturados, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

RESUMO: A ocratoxina A (OTA), uma micotoxina produzida principalmente por fungos pertencentes a dois gêneros (*Aspergillus* e *Penicillium*), ocorre em uma ampla variedade

de alimentos e bebidas, incluindo café, cacau, cerveja, vinho, suco de uva e frutas secas. A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) classificou a OTA como um possível agente cancerígeno para os seres humanos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sensor baseado em aptâmico, nanotubos de carbono (NTCs) e cisteína para detectar a ocratoxina A. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (VC) foram utilizadas para caracterizar as etapas de modificação do eletrodo. A interação aptâmico-toxina foi avaliada usando uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{4-}$ / $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3-}$ redox como sonda redox e as alterações nas propriedades interfaciais do eletrodo foram determinadas por VC e EIE. A interação do sensor com diferentes concentrações de ocratoxina, como também avaliação em amostras de café resultou em alterações na resistência à transferência de carga. Em conclusão, o novo aptasensor foi eficiente na detecção de OTA em diferentes concentrações, com um limite de detecção de $1,0 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: aptasensor; ocratoxina A; nanotubo de carbono; óxido de zinco

NANOESTRUTURED PLATFORM BASED ON APTAMER FOR DETECTION OF OCHRATOXIN A

ABSTRACT: Ochratoxin A (OTA), a mycotoxin

produced mainly by two genera (*Aspergillus* and *Penicillium*), occurs in a wide variety of foods and beverages including coffee, cocoa, beer, wine, grape juice and dried fruits. The International Agency for Cancer Research (IARC) has classified OTA as a possible carcinogen for humans. The objective of this work was to develop an aptamer based sensor, carbon nanotubes (MWCNTs) and cysteine to detect ochratoxin A. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) were used to characterize the electrode modification steps. The aptamer-toxin interaction was evaluated using a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3-}$ redox solution as the redox probe and changes in electrode interfacial properties were determined by CV and EIS. The interaction of the sensor with different ochratoxin concentrations as well as evaluation in coffee samples resulted in changes in charge transfer resistance. In conclusion, the new aptasensor was efficient at detecting OTA at different concentrations, with a detection limit of $1.0 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$.

KEYWORDS: aptasensor; ochratoxin A; carbon nanotube; zinc oxide.

1 | RESUMO

A Ocratoxina A (OTA) é uma micotoxina produzida por fungos do gênero *Aspergillus* e *Penicillium*, representa uma das micotoxinas mais prevalentes na contaminação dos produtos agrícolas, causando riscos à saúde (Nemeab, et al 2017; Al-Anati et al, 2006). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC), OTA é classificada no grupo 2B que indica uma possível ação carcinogênica para o ser humano, podendo acarretar efeitos mutagênicos, atividades teratogênicas e imunossupressoras (K'oszegi et al, 2016). A OTA foi detectada em produtos essenciais para o consumo humano: como uva, café, aveia, trigo, milho, arroz, cevada, cacau, entre outros (K'oszegi et al, 2016; Benites et al, 2017; Lee et al, 2015; Cappozzo et al, 2017).

A União Européia estabeleceu uma ingestão semanal tolerável de 120 ng de OTA por kg de peso corporal (Regulamento da Comissão no 594/2012) (Dzuman et al, 2015). A presença de OTA em alimentos como o café tem sido observada em todo o mundo (K'oszegi et al, 2016; Dzuman et al, 2015; Jørgensen et al, 2005). Assim, é importante desenvolver novos métodos de detecção cada vez mais precisos, rápidos e com menor custo, visando reduzir os impactos socioeconômicos em alimentos de distribuição mundial, como o café, que pode acarretar quando sua produção for afetada.

Os aptâmeros são uma excelente alternativa para o desenvolvimento de plataformas de sensores, pois apresentam maior estabilidade em comparação aos anticorpos (O'Sullivan, 2002). A modificação de uma superfície eletroquímica é essencial para a construção de um biossensor. A associação de moléculas e nanoestruturas tem sido comumente usada para imobilização de biomoléculas nos sensores eletroquímicos. Em adição, moléculas de cisteína (Cys) associadas a nanopartículas e nanotubos de carbono são importantes para garantir a eficiência dos

processos de reconhecimento bioquímico.

Dentre os nanomateriais utilizados em biossensores, se destacam os nanotubos de carbono (NTCs). Os NTCs são amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, pois apresentam alto desempenho analítico devido à sua alta estabilidade química, condutividade elétrica além de rigidez extremamente alta (Asuri et al, 2007). Outro nanomaterial importante é o óxido de zinco (ZnO) que apresenta estabilidade química e um grau significativo de seletividade para substâncias tóxicas (Patel et al, 2016). O ZnO é um tipo de semicondutor (3,37eV) com propriedades elétricas significativas (60 meV) (García-Moraleja et al, 2015).

Os biossensores representam uma tendência futura na detecção de micotoxinas em uma ampla variedade de matrizes alimentares (Puiu et al, 2014), devido ao seu potencial de incorporação em dispositivos portáteis. Para a detecção de OTA, a eletroquímica (Prieto-Simon et al; Heurich et al, 2011; Vidal et al, 2012; Yang et al, 2015; Bonel et al, 2010; Alonso-Lomillo et al, 2010), é considerada uma das técnicas mais apropriadas para aplicações, sendo considerada a mais abundante, apresentando uma elevada sensibilidade de detecção de baixo custo e, principalmente, viabilizando o uso de eletrodos quimicamente modificados (Pereira et al, 2002).

Nossa estratégia para detectar OTA é baseada em voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O sistema eletroquímico proposto é presta-se para a detecção de OTA em diferentes amostras alimentares sendo de grande auxílio no monitoramento dos níveis de toxinas em produtos agrícolas.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio K₄ [Fe (CN) 6] / K₃ [Fe (CN) 6] foram obtidos da VETEC (Brasil). 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), N-hidroxissuccinimida (NHS), CNT de paredes múltiplas, cisteína, aflatoxina B₁, ocratoxina A (OTA), (3-aminopropil) triethoxysilane (APTES), tolueno anidro, ácido nítrico e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). A Indústria Química Sakai fornece pó ultrafino de ZnO. Os aptâmeros OTA (OTAapt) foram adquiridos da Integrated DNA Technologies (EUA). A sequência do aptâmero foi R-5'-GAT CGG GTG TGG GTG GCG TAA AGG GAG CAT CGG ACA-3'.

2.2 Medições eletroquímicas

As análises de EIE e VC foram realizadas em um potenciostato / galvanostato PGSTAT 128N (Autolab, Eco Chemie, Países Baixos). O experimentos de VC foram realizadas a uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ com uma faixa de varredura potencial de -0,2 a 0,7 V. As medidas de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 100 mHz a 100 kHz. A amplitude do potencial de onda senoidal aplicada foi de 10

mV em relação ao eletrodo de referência Ag / AgCl.

Os dados eletroquímicos e a simulação dos resultados foram obtidos usando o software NOVA (Autolab, Eco Chemie, Holanda). O eletrodo de ouro modificado foi utilizado como eletrodo de trabalho, fio de platina e Ag/AgCl saturado com KCl foram utilizados como contra eletrodo e referência. As medidas eletroquímicas foram realizadas na solução 10 mM de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ (1:1) em solução salina tamponada com fosfato (PBS, pH 7,4).

2.3 Modificação de ZnONPs

O APTES foi utilizado para a modificação do óxido de zinco, como segue: 1, 5 g de óxido de zinco foram dispersos em 50 mL de água destilada com pH ajustado para 6,5 usando solução de HNO_3 2M. A suspensão foi agitada durante 1 h e depois foi adicionado 1 mL de APTES. A solução obtida foi agitada por mais de 24 h, depois o excesso de APTES foi removido por filtração e lavagem com álcool e acetona. Finalmente, o pó foi seco a $60^\circ C$ sob vácuo (Grasset et al, 2003).

2.4 Modificação da superfície do eletrodo de ouro

Inicialmente, o eletrodo de ouro nu (BGE) foi polido com $0,05\ \mu m$ de pasta de alumina ($\alpha-Al_2O_3$), lavado por enxágue e banho ultra-sônico em água ultrapura por 15 min. O processo de modificação do eletrodo modificado Cys_NTC_ZnO_Apt é mostrado na Fig. 1.

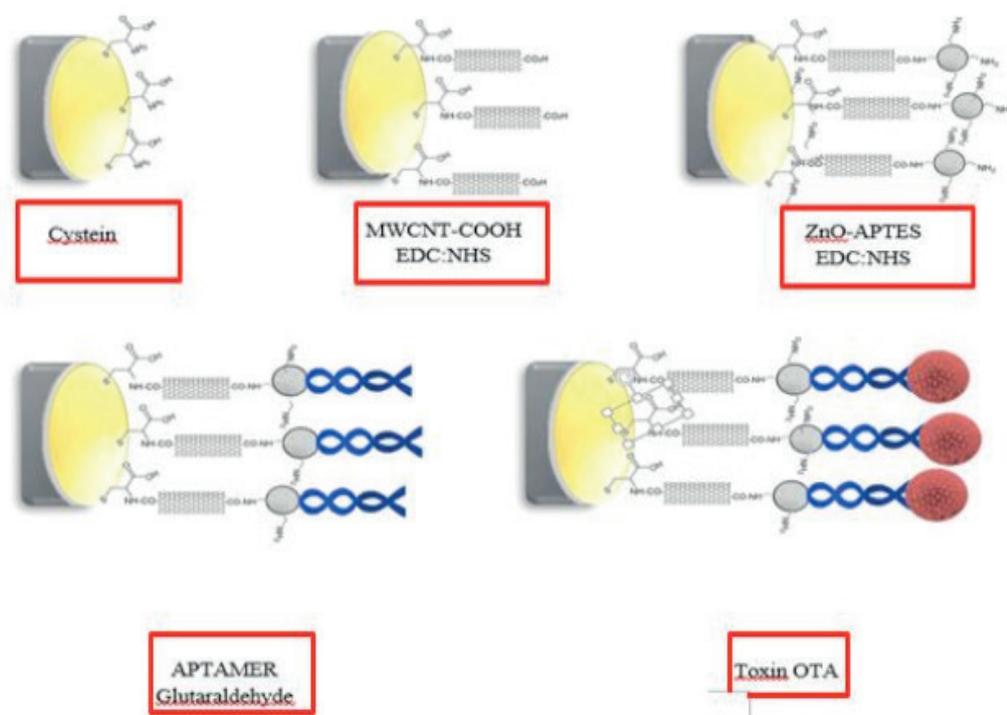


Figura1. Representação esquemática da montagem do biossensor.

Inicialmente foi empregada $3\ \mu L$ de uma solução de Cys a 15 mM sobre o

eletrodo com tempo de incubação de 15 minutos a 25 ° C. Em seguida, 2 μ L de uma solução aquosa contendo carboxil-NTC foi adsorvida na superfície formando o sistema Cys_NTC, via ativação por EDC (0,4 M): NHS (0,1 M). Posteriormente, foi adicionado ao sistema, nanopartículas aminadas de ZnO (2 μ L), as quais foram adsorvidas quimicamente por 20 min para obter o sistema Cys-NTC-ZnONPs. Posteriormente, foi realizada a ativação dos grupos amino para a imobilização do aptâmero. Finalmente, os sítios ativos não específicos foram bloqueados com BSA a 10% p/v. Após esse processo, o aptassensor foi testado em amostras OTA.

2.5 Detecção de OTA

A capacidade de biodetecção do eletrodo modificado Cys-CNT-ZnONPs-Apt foi avaliada frente à diferentes concentrações de OTA [1, 25, 50, 75 e 100 pg mL^{-1}]. Em adição, o aptasensor foi testado em amostras de café contendo OTA [1, 25, 50, 75 e 100 pg mL^{-1}]. OTA foi extraído das amostras de café com processo de metanol (Geremew et al, 2016), seguido de esclarecimento pelo processo de centrifugação. Posteriormente, o sobrenadante foi coletado e evaporado (Haskard et al, 2000).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização eletroquímica

A análise voltamétrica do processo de montagem é mostrada na Fig.2a, observamos que o sinal do eletrodo limpo mostra um voltamograma reversível compatível com a resposta da sonda redox. Foi observada uma diminuição na resposta amperométrica após a modificação do eletrodo para obter o aptasensor. A camada de cys resulta em uma diminuição dos picos anódicos e catódicos. A presença da camada Cys no eletrodo é essencial para o desenvolvimento de sensores nanoestruturados. O sistema Cys-CNTs resulta em picos mais altos de oxidação e redução do par redox com respostas semelhantes ao eletrodo limpo de ouro. A adição de ZnONPs no eletrodo modificado por Cys-CNTs resultou em uma diminuição na resposta amperométrica. Uma redução acentuada nos sinais de picos atuais (Fig. 2a) foi obtida após a imobilização do aptâmero na plataforma nanoestruturada Cys-CNTs-ZnONPs. A extensão da adsorção pode ser expressa pela variação relativa da corrente de pico, I (%) = $[(1 / I_b - 1 / I_a)] / (1 / I_b) (1)$, onde I_b e I_a correspondem ao pico de corrente anódica antes e após o processo de hibridação, respectivamente.

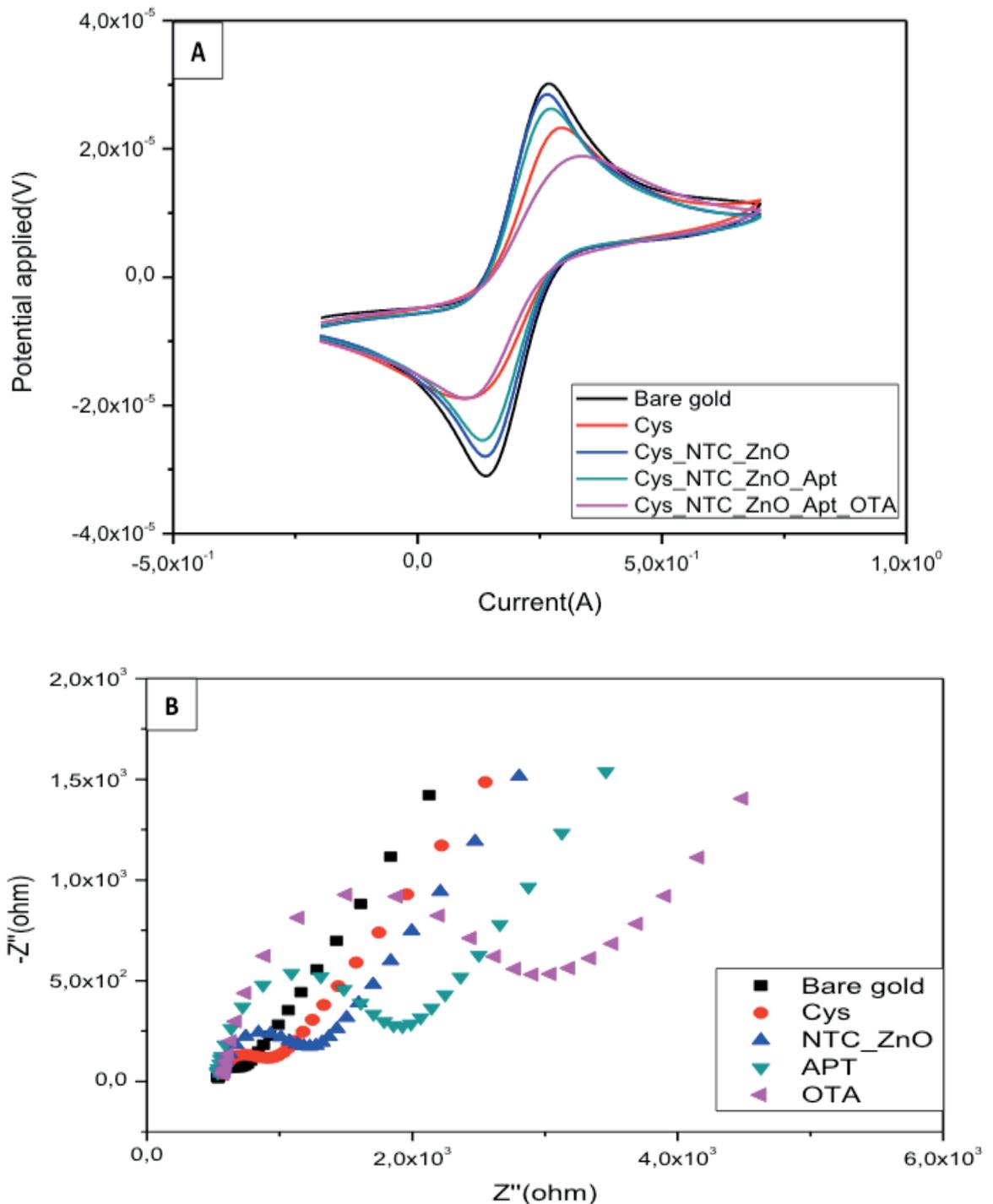


Figura 2. Voltamogramas cíclicos (a) e gráficos de Nyquist (b) para cada etapa na montagem do aptasensor.

No voltamograma cíclico observado na figura 3a, observamos uma redução dos sinais de oxidação / redução do sensor após a exposição a amostras de OTA, incluindo a separação dos picos do anódicos e catódicos. Apesar do comportamento quase reversível observado, os resultados obtidos sugerem que a diminuição da taxa de transferência de elétrons é proporcional à quantidade de material que reveste a superfície. Após a obtenção do sistema nanoestruturado Cys-NTCs-ZnONPs-Apt, foi observado uma nova redução dos picos anódicos e catódicos do processo de oxidoredução. Um bloqueio adicional da respota eletroquímica foi observada após o contato com amostras de OTA, diminuindo o fluxo de elétrons.

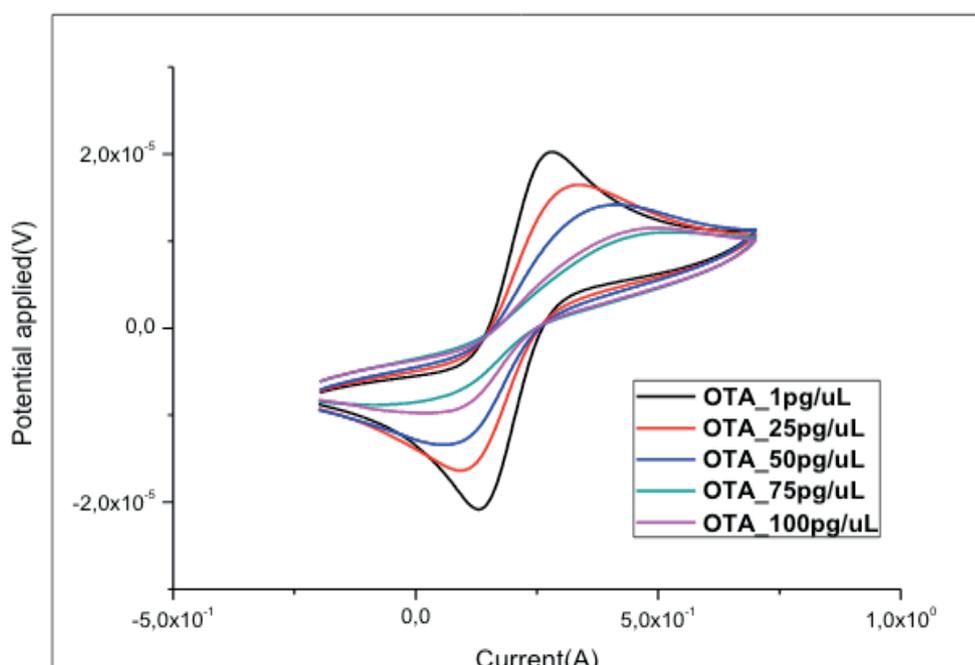


Figura 3. Voltamogramas cíclicos do aptasensor após exposição a diferentes concentrações de OTA (1.0, 25.0, 50.0, 75.0 e 100.0 pg.uL⁻¹): (■) 1.0pg.mL⁻¹; (■) 25,0 pg.mL⁻¹; (■) 50,0 pg.mL⁻¹; (■) 75,0 pg.mL⁻¹; (■) 100,0 pg.mL⁻¹.

Os resultados da variação de corrente de pico para o eletrodo modificado Cys-CNTs-ZnONPs-Apt antes e após a reação com diferentes concentrações de OTA são mostrados na Tabela 1.

Amostra	Antes (I/I _b μA)	Deteção	ΔI%
Sistema sensor	0,097	-	
OTA 1pg.μL ⁻¹	-	0,168	71,30
OTA 25 pg.μL ⁻¹	-	0,179	72,36
OTA 50 pg.μL ⁻¹	-	0,182	79,99
OTA 75 pg.μL ⁻¹	-	0,190	89,04
OTA 100 pg.μL ⁻¹	-	0,197	101,05

Tabela 1. Deslocamento anódico amperométrico do aptasensor antes e após o bioreconhecimento de ocratoxina A.

Na Tabela 1, observamos que sistema nanoestruturado Cys-NTCs-ZnONPs-Apt, foi capaz de reconhecer a OTA sendo observado um aumento na variação relativa da corrente, resultado de um maior reconhecimento em concentrações mais elevadas de OTA.

A resposta amperométrica total dos sistema é alterada quando os eventos de bioreconhecimento biológico ocorrem. Em adição, a reversibilidade do sistema foi alterada sendo refletido no comportamento semi-reversível observado após a avaliação do sensor frente ao analito teste.

A plataforma desenvolvida composta por nanotubos de carbono permitiu uma

avaliação específica de OTA sem a necessidade de marcador. Nossos resultados de voltametria e de impedância indicam que o aptassensor pode ser aplicado como um método analítico para detecção de OTA em amostras alimentares. O sistema desenvolvido é simples, rápido e de baixo custo e pode ser uma alternativa viável de avaliação de toxinas presnetes em alimentos contaminados.

REFERÊNCIAS

- Al-Anati, L., Petzinger, E. **Immunotoxic activity of ochratoxin A.** *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 29 (2006) 79–90.
- Asuri, P., Bale, S. S., Pangule, R. C., Shad, D. A., Kane, R. C., Dordick, J. S. **Structure, function, and stability of enzymes covalently attached to single-walled carbon nanotubes.** *Langmuir* 23 (2007) 12318-12321.
- B. Prieto-Simon, M. Campas, J.L. Marty, T. Noguier, **Novel highly-performing immunosensor-based strategy for ochratoxin A detection in wine samples, Biosens.** *Bioelectron.* 23 (2008) 995–1002.
- Cappozzo, J., Jackson, L., Lee, H. J., Zhou, W., Al-taher, F., Zweigenbaum, J., RYU, D. **Occurrence of Ochratoxin A in Infant Foods in the United States.** *Journal of Food Protection*, 80 (2017) 251–256.
- Dzuman, Zbynek, et al. **“Multi-analyte high performance liquid chromatography coupled to high resolution tandem mass spectrometry method for control of pesticide residues, mycotoxins, and pyrrolizidine alkaloids.”** *Analytica chimica acta*863 (2015): 29-40.
- Jørgensen K. **Occurrence of ochratoxin A in commodities and processed food--a review of EU occurrence data.** *Food Additives & Contaminants*, 22 (2005) 26-30.
- García-Moraleja, G., Font, G., Mañes, J., Ferrer, E. **Analysis of mycotoxins in coffee and risk assessment in Spanish adolescents and adults.** *Food and Chemical Toxicology*, 86 (2015) 225-233.
- Grasset, F., Saito, N., Li, D., Park, D., Sakaguchi, I., Ohashi, N., Duguet, E. **Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane.** *Journal of Alloys and Compounds*, 360 (2003) 298-311.
- Geremew, T., Abate, D., Landschoot, S., Haesaert, G., Audenaert, K. **Occurrence of toxigenic fungi and ochratoxin A in Ethiopian coffee for local consumption.** *Food Control*, 69 (2016) 65-73.
- J. Yang, P. Gao, Y. Liu, R. Li, H. Ma, B. Du, Q. Wei, **Label-free photoelectrochemical immunosensor for sensitive detection of Ochratoxin A, Biosens.** *Bioelectron.* 64 (2015) 13–18.
- Jørgensen K. **Occurrence of ochratoxin A in commodities and processed food--a review of EU occurrence data.** *Food Additives & Contaminants*, 22 (2005) 26-30.
- Lee, H. J., Ryu, D. **Significance of Ochratoxin A in Breakfast Cereals from the United States.** *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 63 (2015) 9404–9409.
- L. Bonel, J.C. Vidal, P. Duato, J.R. Castillo, **Ochratoxin A nanostructured electrochemical immunosensors based on polyclonal antibodies and gold nanoparticles coupled to the antigen,** *Anal. Method* 2 (2010) 335–34.
- M.A. Alonso-Lomillo, O. Dominguez-Renedo, L. Ferreira-Goncalves, M.J. Arcos-Martinez, **Sensitive enzyme-biosensor based on screen-printed electrodes for Ochratoxin A, Biosens.** *Bioelectron.* 25 (2010) 1333–1337.

M. Puiu, C. Bala, N. Jaffrezic-Renault, **Progress in biosensor for mycotoxins assay**, Chem. Sensor 4 (2014) 1–10.

M. Heurich, M.K.A. Kadir, I.E. Tothill, **An electrochemical sensor based on carboxymethylated dextran modified gold surface for ochratoxin A analysis**, Sensor Act. B 156 (2011) 162–168.

Nemeab, K., Mohammed, A. **Mycotoxin occurrence in grains and the role of postharvest management as mitigation strategies**. Food Control, 78 (2017), 412-425.

O'Sullivan, C.K. **Aptasensors – the future of biosensing?** Analytical and Bioanalytical Chemistry, 372 (2002) 44–48.

Pereira, A. C.; Santos, A. D. S. and Kubota, L. T.; **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas**. Química Nova, 25 (2002), 1012-1021.

Villamizar-gallardo, R., Cruz, J.F.O., Ortiz-Rodriguez, O.O. **Efeito fungicida de nanopartículas de prata em fungos toxigênicos em cacauero**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 51, n. 12, p. 1929-1936,

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PLA/ ZNO POR REOLOGIA E NMR NO DOMÍNIO DO TEMPO

Data de aceite: 08/01/2020

Amanda Ramos Aragão Melo

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

José Carlos Dutra Filho

Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos

Maria Inês Bruno Tavares

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO: As nanopartículas inorgânicas, como o óxido de zinco, geralmente agregam importantes funcionalidades e melhorias à matriz polimérica. Entretanto se considerarmos o Poli (ácido láctico) (PLA) esse efeito pode ser oposto, acelerando a degradação do PLA. Foi investigado a influência de baixas concentrações de ZnO (0,1, 0,5 e 1%mm) no PLA preparado na mini-extrusora Haake Minilab, através das técnicas de Difração de Raio X (DRX), Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), Reologia e Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-TD). Observou-se com os resultados a dependência da estabilidade térmicas e das características reológicas com a concentração de ZnO no PLA, sendo a técnica de NMR relevante na descrição da mobilidade

molecular dos nanocompósitos, corroborando os dados obtidos por DRX.

PALAVRA-CHAVE: óxido de zinco, poli(ácido láctico), nanocompósito

CHARACTERIZATION OF PLA/ZNO NANOCOMPOSITE BY RHEOLOGY AND TD- NMR

ABSTRACT: Inorganic nanoparticles, such as zinc oxide, usually add new properties and enhancements to the polymer matrix. However, these effects in Poly (lactic acid) (PLA) may be the opposite, accelerating PLA degradation. The influence of ZnO low concentrations (0.1, 0.5 and 1% ww) on PLA prepared in Minilab Haake Mini-extruder was investigated, then analyzed by X ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), Rheology and Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR). The results showed that the thermal stability and rheological characteristics were dependent on ZnO concentration, and the TD-NMR is relevant to describe the molecular mobility of nanocomposite, corroborating the data obtained by XRD.

KEYWORDS: zinc oxide, poly(lactic acid), nanocomposite

1 | INTRODUÇÃO

A demanda por produtos sustentáveis, juntamente com o desenvolvimento de novas matérias-primas de origem biológica e a crescente restrição do uso de polímeros oriundos das petroquímicas favorecem o aumento de interesse por biopolímeros e polímeros biodegradáveis. Decerto, os biopolímeros competem em mercado com os polímeros tradicionais, apesar de apresentarem certas limitações, tal como a estreita janela de processamento, sensibilidade a umidade e temperatura e propriedades mecânicas inferiores ao dos polímeros convencionais (AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S. E. M., & TSUJI, 2014; CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016; MURARIU *et al.*, 2015). Com intuito de contornar essas desvantagens é que os compósitos/nanocompósitos poliméricos vem sendo estudados (ANŽLOVAR; KRŽAN; ŽAGAR, 2018; BAGHERIASL *et al.*, 2016; GORRASI *et al.*, 2014; JING *et al.*, 2015; MURARIU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015) a metallic oxide nanofiller, that is, ZnO, has been dispersed into PLA without detrimental polyester degradation yielding PLA/ZnO nanocomposites directly suitable for producing films and fibers. The nanocomposites were produced by melt-blending two different grades of PLA with untreated ZnO and surface-treated ZnO nanoparticles. The surface treatment by silanization proved to be necessary for avoiding the decrease in molecular weight and thermal and mechanical properties of the filled polyester matrix. Silane-treated ZnO nanoparticles yielded nanocomposites characterized by good mechanical performances (tensile strength in the interval from 55 to 65 MPa, assim como as blendas poliméricas (AHMADZADEH; BABAEI; GOUDARZI, 2018; AHMED *et al.*, 2016) e o uso de aditivos, como os extensores de cadeia (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2015; MURARIU *et al.*, 2015; NAJAFI; HEUZEY; CARREAU, 2012).

O poli(ácido láctico) (PLA) teve sua primeira aplicação na área médica, nos anos 60, em implantes e dispositivos médicos. Na aplicação automotiva as fibras de PLA têm sido empregadas em tapetes e em outros detalhes mais rebuscados, como em decoração. Também tem sido utilizado em embalagens (copo de iogurte, filme *shrinkage*, garrafas para água e sucos), bem como, em objetos usados em alimentos (potes plásticos usados em micro-ondas) (GORRASI *et al.*, 2014), e na “plasticultura”, seu uso tem crescido bastante nos últimos 5 anos. Existem ainda aplicações em filtro de cigarro, impressão 3D e em tintas (CASTRO-AGUIRRE *et al.*, 2016; NONATO *et al.*, 2019).

Como nanopartícula (NP), os óxidos metálicos vêm ganhando atenção em diversas pesquisas, tais como engenharia de embalagens e medicina, dentre estes, destaca-se o óxido de zinco (ZnO) por sua elevada pureza e, sobretudo, sua característica não tóxica, sendo aprovado pelo FDA (US Food and Drug Administration), atividade biocida, baixo custo e propriedade de bloquear radiação ultravioleta (AHMED *et al.*, 2016; AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S. E. M., & TSUJI, 2014; MURARIU *et al.*, 2011). Todavia é imprescindível que as NP tenham alguma afinidade com a matriz polimérica para exercer sua função; do contrário as propriedades não serão desempenhadas,

podendo ainda o polímero ter outras propriedades comprometidas, tal como as propriedades mecânicas. Além disso, em casos bem específicos as NP apresentam efeitos indesejáveis, tal como favorecer a reação de despolimerização, em particular o efeito do ZnO no PLA (ABE et al., 2004; MURARIU et al., 2011).

Nesse sentido, foi avaliado o nível de dispersão do óxido de zinco no PLA amorfo, avaliando as alterações na morfologia do material através das técnicas (DRX, TGA e DSC) e correlacionando esses resultados com a reologia e a RMN no domínio do tempo. Os nanocompósitos foram obtidos em uma mini extrusora dupla rosca, com tempo de mistura de 5 min, e avaliou-se a influência das proporções de 0,1, 0,5 e 1% mm.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O poli (ácido láctico), grade 4060D, foi comprado da *Nature Worke* as nanopartículas de óxido de zinco foram obtidas da *Sigma-Aldrich* de tamanho <100nm. Os materiais não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento prévio.

2.1 METODOLOGIA

Os nanocompósitos PLA e ZnO foram preparados na mini extrusora Haake Minilab, dupla-rosca, modo contra rotacional, a 180 °C, 50 rpm e tempo de mistura de 5 minutos. As nanopartículas foram incorporadas à matriz de PLA nas proporções de 0.1, 0.5 e 1% m/m. Ambos os materiais foram previamente secos em estufa a vácuo a 70°C durante 12h.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises foram realizadas no Difratorômetro de raios X Rigaku, modelo Ultima IV, operando com tensão e corrente de 40Kv e 30 mA, respectivamente. A fonte de emissão de raios X foi CuK α comprimento de onda em 1,542 Å. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ igual a 2.5° a 40°, com passo de 0.01°/s.

2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Avaliou-se a estabilidade térmica dos nanocompósitos no equipamento TA Instruments- modelo TGA Q-50, sob atmosfera inerte, taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 30°-700°C.

2.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A temperatura de transição vítrea (Tg) foi obtida do equipamento *Instruments* Q.1000 sob o fluxo de N₂ de 50 ml/min, com a taxa de aquecimento de 5°C/min, na faixa de 10 oC a 200 oC.

2.5 REOLOGIA

As propriedades viscoelásticas do material foi estudada em regime de cisalhamento oscilatório no reômetro da TA *Instruments* AR 2000, utilizando a geometria de placas paralelas ($d= 25\text{mm}$ e $\text{gap}= 1\text{mm}$) em atmosfera inerte. As medidas foram feitas dentro do regime viscoelástico linear, sendo aplicada 5% de deformação a 190°C .

2.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO DOMÍNIO DO TEMPO

Para avaliar alterações na estrutura química e na dinâmica molecular do PLA com a adição do óxido de zinco foi estudado os tempos de relaxação dos núcleos de hidrogênio (^1H) através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido. As medidas foram feitas no equipamento de RMN Resonance Maran Ultra 0,54 T. A frequência de observação do núcleo de ^1H foi de 23 MHz, empregando a técnica de inversão recuperação.

3 | RESULTADOS

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de DRX do PLA puro e dos nanocompósitos permitiu acompanhar alterações na morfologia do material que pode ser promovida pela presença do ZnO. De acordo com o difratograma apresentado na Figura 1 o PLA puro apresenta um halo na faixa de 2θ igual 10° até 27° , característica típica de materiais amorfos (GORRASI; PANTANI, 2013). É atribuído ao ZnO os picos em $2\theta= 31,7^{\circ}$, $34,4^{\circ}$ e $36,2^{\circ}$ que são correlacionados a estrutura hexagonal (*wurtzite*) (AHMED et al., 2016). O incremento de 0.1%mm de ZnO não promoveu mudanças na morfologia do material, aumentando a proporção de ZnO para 0.5 e 1%mm é possível notar o aparecimento dos picos característicos do zinco, localizados na mesma posição que o ZnO puro. Isto é um indício que a força cisalhante não foi capaz de promover a dispersão da NP na matriz polimérica, sendo assim a partir da concentração 0.5%mm pode ser esperado a presença de aglomerados. Em trabalho semelhante, Anzlov (2017) confirmou a presença de aglomerados de ZnO (1%mm) no PLA através da microscopia eletrônica de varredura, assim como observado por Ahmed e colaboradores (2016) ao prepararem filmes de PLA/PEG e ZnO pela metodologia *casting*. Foi visto que a intensidade dos picos característicos do ZnO presente no nanocompósito correlaciona-se diretamente com a proporção de NP incrementada na matriz, similarmente foi relatado pelo grupo de pesquisa de Jayaramudu (2014).

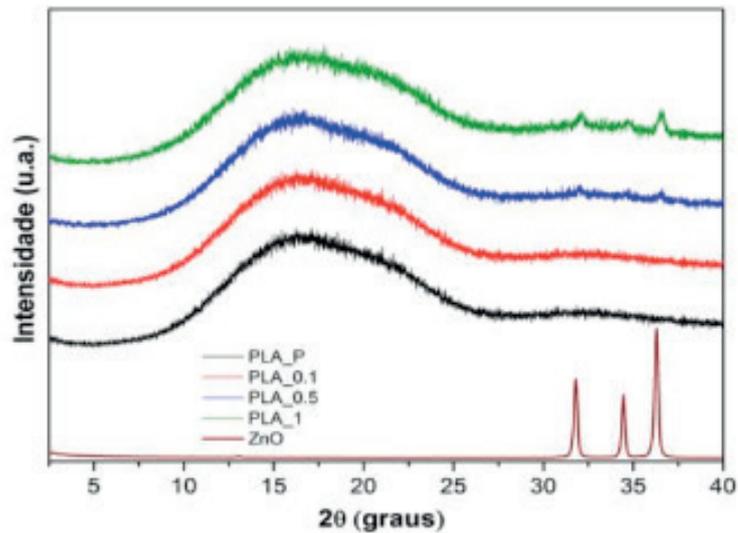


Figura 1. Difratograma do PLA puro e dos nanocompósitos PLA/ZnO

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A estabilidade térmica dos nanocompósitos encontra-se exibidas na curva de degradação e na derivada em função da temperatura nas Figura 2a e 2b, respectivamente. A adição da NP reduziu a estabilidade térmica do PLA em até 61 °C quando adicionado 1%mm de ZnO, conforme dados mostrados na Tabela 1. Importante mencionar que o óxido de zinco possui alta estabilidade térmica, sem apresentar variação na perda de massa na faixa de 25° a 700 °C. Durante a degradação térmica do PLA ocorreram cisões aleatórias na cadeia principal, dentre elas estão relacionadas as reações de hidrólise, eliminação-cis e intermolecular e intramolecular transesterificação; e reações de despolimerização (AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S. E. M., & TSUJI, 2014). Em estudos anteriores é relatado que o zinco residual pode catalisar as reações de degradação do PLA, reduzindo a temperatura inicial de degradação do PLA (ABE *et al.* , 2004; ANŽLOVAR; KRŽAN; ŽAGAR, 2018; JAYARAMUDU *et al.* , 2014; LIZUNDIA *et al.*, 2017; MURARIU *et al.* , 2011; NONATO *et al.* , 2019; PANTANI; TURNG, 2015)f. Na Figura 1b foi observado que há uma relação de dependência com a concentração de NP e o aumento na taxa de perda de massa. É reportado na literatura que presença de resíduos metálicos oriundos dos catalisadores utilizados nas reações de polimerização do ácido láctico influenciam a estabilidade térmica, basicamente os catalisadores formados por estanho, alumínio e zinco (ABE *et al.* , 2004; AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S. E. M., & TSUJI, 2014).

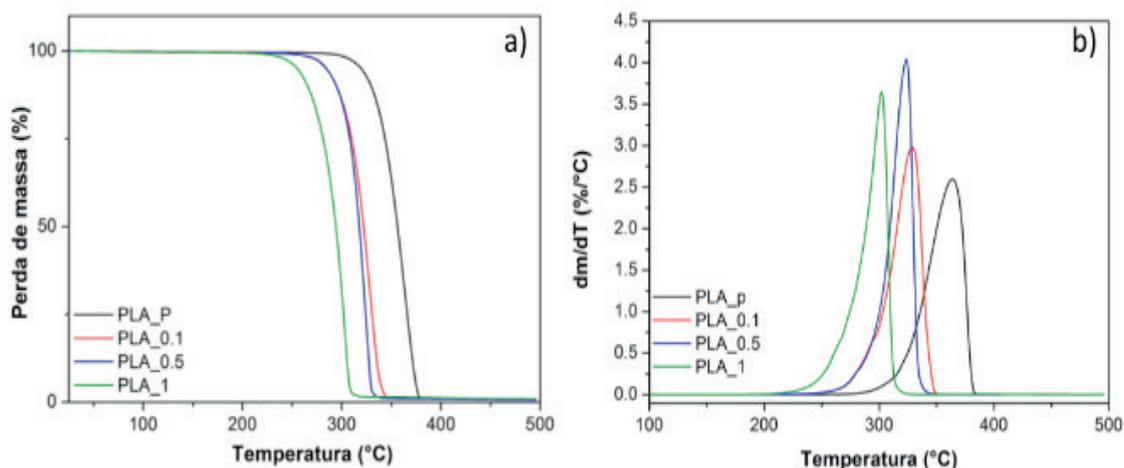


Figura 2. Curva de TGA a) e DTG b) do PLA puro e dos nanocompósitos PLA/ZnO

O PLA é muito suscetível a degradação térmica e a reações hidrólises que podem ocorrer durante o processo de extrusão. Confrontando os dados de TGA com os dados de Lizundia e colaboradores (2017), que obtiveram nanocompósitos de PLA/ZnO pelo método *casting*, empregando o uso do ultrassom para dispersar as nanopartículas, em ambos os trabalhos foi registrado o decréscimo na estabilidade térmica com o aumento da concentração de ZnO. O uso do ultrassom para dispersar fibras de ZnO no PLA pode causar cisão na cadeia de PLA, como observado por Nonato e colaboradores (2019). Portanto, pode ser considerado que as forças de cisalhamento durante a extrusão não acentuaram o efeito de degradação do PLA.

Amostra	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{pico} (°C)	T _g (°C)
PLA	319	328	364	59
PLA_0.1	285	294	328	59
PLA_0.5	283	295	324	58
PLA_1	255	267	302	57

Tabela 1. Dados retirados da análise TGA (T_{5%}, T_{10%}, T_{pico}) e DSC (T_g)

T_{5%}- temperatura correspondente a perda de 5% de massa

T_{10%}- temperatura correspondente a perda de 10% de massa

T_{pico}- temperatura máxima retirada da DTG

Murariu e demais pesquisadores (2011) investigou o efeito catalítico do ZnO na degradação térmica preparando nanocompósito de PLA com ZnO sem tratamento superficial e outro modificado superficialmente com grupamentos silanos (ZnOs). A estabilidade térmica do PLA foi reduzida na presença de ambas as partículas, sendo esse efeito menor pronunciado para o ZnOs devido as diferentes interações entre PLA e NP modificada. Foi proposto pelo grupo de pesquisa de Lizundia (2017) que o óxido de zinco interage com oxigênio da ligação éster do PLA promovendo as diferentes

reações de despolimerização. Além da possibilidade de modificação superficial, é possível usar extensor de cadeia, como apresentado no trabalho de Pantani (2015), no qual obteve-se melhorias na estabilidade térmica ao adicionar na formulação PLA/ZnO Joncryl® devido ao aumento da massa molar do PLA.

A estabilidade térmica também foi investigada em condições isotérmicas, a 190 °C, durante 35 minutos. Não houve grandes alterações na estabilidade térmica dos nanocompósitos, como exibido na Figura 3, exceto para composição de 1% mm de ZnO que próximo de 10 min começou a perder massa, portanto para essa concentração o efeito de despolimerização e as reações de transesterificação foram mais pronunciadas quando comparadas aos outros sistemas. O mesmo comportamento foi observado pelo grupo Murariu (2011) à medida que aumentou a porcentagem de ZnO.

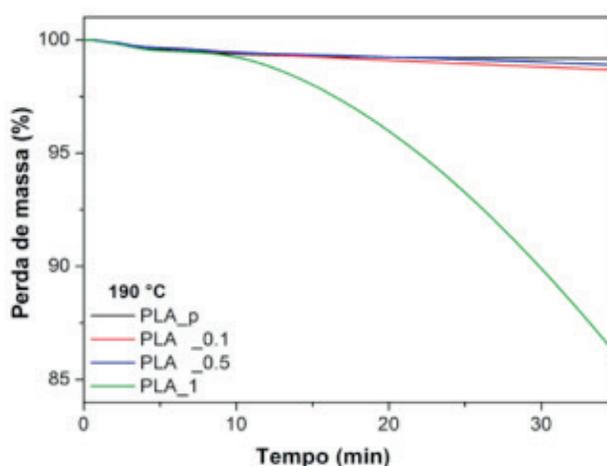


Figura 3. Curva de degradação isotérmica a 190 °C do PLA puro e dos nanocompósitos de PLA/ZnO

3.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Na Figura 4 foi representado a segunda curva de aquecimento do PLA puro e dos nanocompósitos. Como foi visto nos resultados de DRX e confirmado pela análise de DSC, o PLA é amorfo e não apresenta nenhum pico referente a cristalização, e nem a presença da NP foi capaz de induzir cristalinidade no PLA. A adição de ZnO no PLA não alterou significativamente a transição vítrea (T_g), houve um leve deslocamento para menores temperaturas, como apresentado na Tabela 1. A massa molar do polímero interfere diretamente na T_g (ABE et al., 2004), uma vez que há o aumento na mobilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento do volume livre gerado pelos terminais de cadeias dos oligômeros resultantes da ação do ZnO (GORRASI; PANTANI, 2013; NONATO et al., 2019), ambos os fatores contribuem para esse leve deslocamento no valor da T_g . Em contrapartida, Ahmed e colaboradores (2016) relatou um aumento no valor da T_g após a adição do ZnO a blenda de PLA/PEG (polietileno glicol), desse modo as NPs restringiram o movimento das cadeias poliméricas por terem efeito nucleante. Em outro estudo semelhante, foi atribuído pelos autores à não alteração nos valores

de T_g a restrição a mobilidade do PLA semicristalino causado pelo zinco e a ausência de quebra de cadeia que podem ocorrer durante a obtenção dos nanocompósitos (LIZUNDIA et al., 2016; NONATO *et al.*, 2019). O grupo de Pantani (2013) observou que esse comportamento é característico para materiais envelhecidos fisicamente.

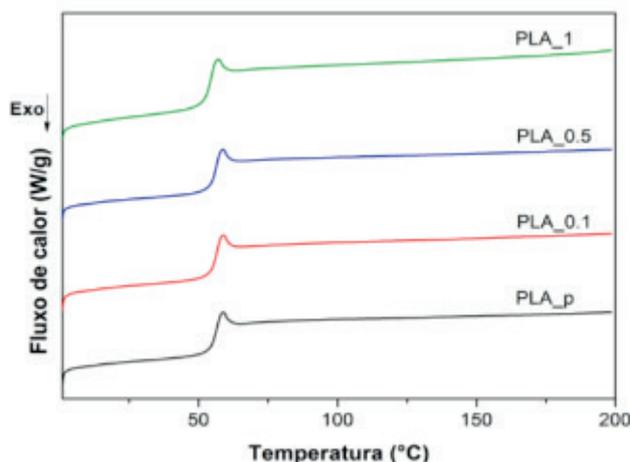


Figura 4. Curvas de DSC para o PLA puro e para os nanocompósitos de PLA/ZnO.

3.4 REOLOGIA

A viscosidade complexa (η^*), o módulo elástico (G') e viscoso (G'') em função da frequência estão exibidas na Figura 5 a e b, respectivamente. Essas propriedades medidas dentro do Regime viscoelástico linear fornecem informações sobre a estrutura dos materiais (AHMED *et al.*, 2016; BAGHERIASL *et al.*, 2016; JING *et al.*, 2015; NAJAFI; HEUZEY; CARREAU, 2012). As curvas de viscosidade do PLA e do PLA_0.1 foram similares, em seguida diminuiu para os nanocompósitos contendo 0.5 e 1% de ZnO. No entanto, todas as curvas de viscosidade complexa apresentaram o platô Newtoniano a baixas frequências, em sequência o decréscimo da viscosidade, exibindo o comportamento *shear thinning*.

A viscosidade foi sensivelmente alterada pela massa molar e por interações polímero-nanopartícula e polímero-polímero (NAJAFI; HEUZEY; CARREAU, 2012). O PLA_0.1 apresentou curvas de viscosidade semelhante ao do PLA, mesmo com a diminuição da estabilidade térmica vista no TGA. Portanto, sugere-se assim que houve interações entre as fases PLA e ZnO, sendo estas responsáveis por restringir a mobilidade do polímero. À medida que a concentração de óxido de zinco aumentou a η^* decresce, sendo esse efeito mais pronunciado para PLA_1, corroborando os dados de TGA e ao que foi relacionado por outros autores (MURARIU *et al.*, 2011). As cisões aleatórias que ocorrem no polímero resultam em cadeias menores e diferentes tamanhos, ampliando a mobilidade da cadeia de polímero ao passo que o nível de *entanglements* diminuem, logo as cadeias de PLA resistem menos ao cisalhamento, portanto escoam mais facilmente quando comparado ao PLA puro (AHMADZADEH; BABAEI; GOUDARZI, 2018; CHIMANOWSKY JUNIOR; DUTRA FILHO; TAVARES,

2017). O grupo de Murariu (2015) obtiveram resultados semelhantes para nanocompósito de PLA/ZnO, porém ao acrescentar Joncryl® à formulação a η^* aumentou devido ao aumento na massa molar, a mesma tendência foi observada por Najafi (2012), no qual a viscosidade complexa do PLA aumentou de aproximadamente de 10^3 para 10^5 Pa.s. Ahmed e demais pesquisadores (2016) atribui o decréscimo na viscosidade a baixa dispersão/distribuição do óxido de zinco no PLA/PEG, efeito ampliado pelo aumento gradual da concentração de NP.

Na Figura 5b os módulos de armazenamento e de perda aumentam com o aumento da frequência, e a baixas frequências o PLA e os nanocompósitos apresentam comportamento típico da zona terminal. Nessa região a resposta viscoelástica é dada em função da estrutura dos nanocompósitos (ZHANG *et al.*, 2015), assim pode-se afirmar que as propriedades mecânicas não foram melhoradas quando comparada ao do polímero puro, como nas curvas contendo 0.1 e 0.5 %mm de ZnO. A baixas frequências, as alterações na massa molar do PLA_1 influenciaram diretamente no declínio em G' e G'' uma vez que as cadeias poliméricas relaxaram mais quando comparado ao PLA puro.

Correlacionando os resultados acima com o de estabilidade térmica a 190°C , a estabilidade térmica do PLA_1.0 decai rapidamente após 10 min, enquanto os demais nanocompósitos e PLA puro permanecem constante, indicando que nessa concentração o efeito catalítico sobre a degradação é maior, favorecendo o aumento na mobilidade das cadeias poliméricas (AHMADZADEH; BABAEI; GOUDARZI, 2018).

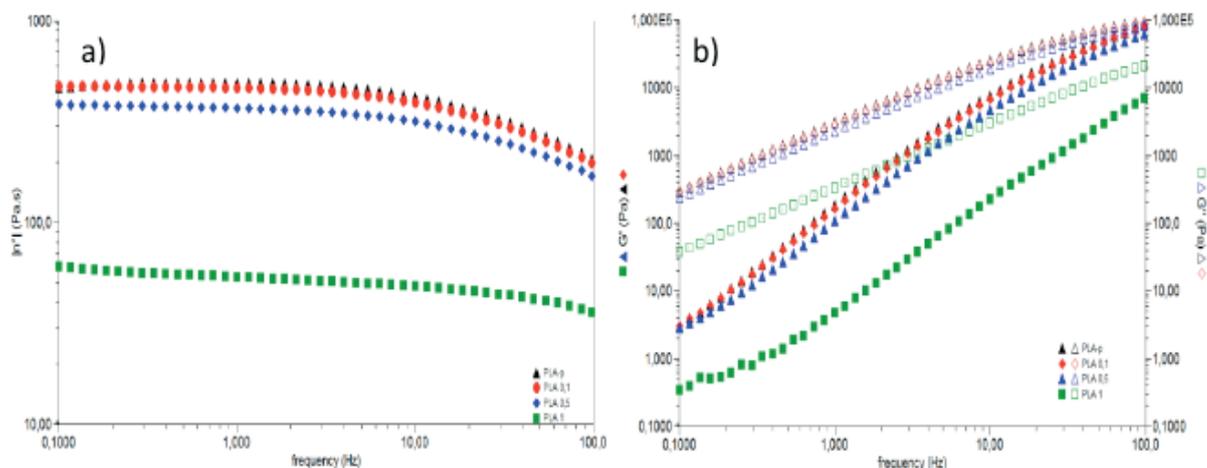


Figura 5. Propriedades reológicas do PLA e PLA/ZnO

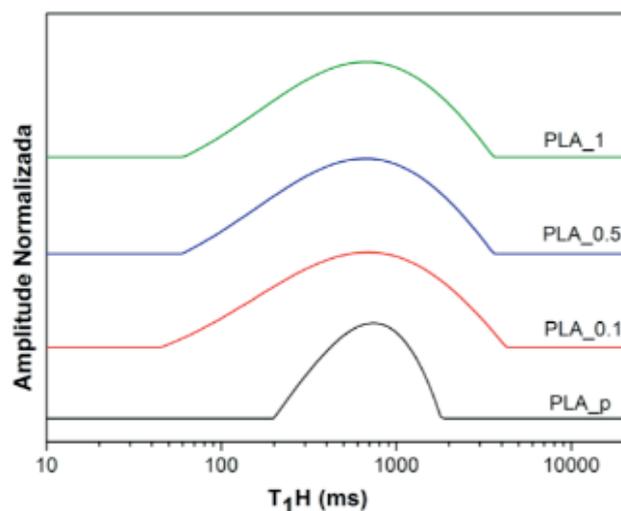
3.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO DOMÍNIO DO TEMPO

A Ressonância magnética nuclear no estado sólido é uma importante ferramenta na investigação dos materiais poliméricos a nível molecular, salientando o simples preparo da amostra e o fato de a técnica ser não-destrutiva, potencializando o seu uso (BESGHINI; MAURI, 2019). O processo de relaxação longitudinal do núcleo ^1H ou relaxação spin-rede (com constante de tempo T_1), envolve a transferência de energia

dos spins para as vizinhanças (rede), alterando o equilíbrio térmico dos spins, que varia em função da sua organização molecular e interações com os seus vizinhos; permitindo assim obter informações sobre a mobilidade molecular (mobilidade molecular), a qual está vinculada aos tipos e forças de interações existentes entre os componentes do nanocompósito e, por consequência nas mudanças na morfologia do polímero.

Na Figura 6 exibe-se a curva de domínio do PLA e PLA/ZnO, essas curvas fornecem informações importantes sobre a homogeneidade e heterogeneidade dos materiais, a primeira revela-se na forma de domínios definidos e únicos; e a segunda com domínios mais alargados e com a presença de mais de um domínio (BRITO; SEBASTIÃO; TAVARES, 2015). O PLA puro possui a base da curva de domínio mais definida quando comparada aos nanocompósitos, já que a morfologia e as interações são ditadas somente pelas interações entre PLA-PLA. Em contrapartida, a mobilidade molecular dos nanocompósitos foram alteradas, uma vez que novas interações foram criadas, como PLA-ZnO, PLA-PLA e ZnO-ZnO, contribuindo para dispersão das nanopartículas e por consequência a geração de uma heterogeneidade das amostras, como visto nas curvas de domínio mais alargadas (DE BUSTAMANTE MONTEIRO *et al.*, 2012).

As curvas de domínio não evidenciam alterações significativas à medida que foi aumentada a concentração de ZnO no PLA. No entanto, para o PLA_0.1 foi constatado maior heterogeneidade quando comparado aos demais nanocompósitos, eventualmente devido ao maior nível das interações PLA-ZnO. A presença do ZnO em menores quantidades tende a interagir mais com o PLA quando confrontado com os sistemas PLA_0.5 e PLA_1, como apresentado nos resultados de DRX as NP tendem a se aglomerarem. Conforme os dados de TGA e reologia, outro ponto a ser considerado é a redução da massa molar e a interferência das cadeias menores de PLA resultantes do processo de degradação promovida pelo ZnO, que favorecem a heterogeneidade do sistema. Alterações como essa na mobilidade molecular foi acompanhada durante a reciclagem do nanocompósito a base de poliestireno e argila (CHIMANOWSKY JUNIOR; DUTRA FILHO; TAVARES, 2017).



4 | CONCLUSÃO

Nanocompósitos a base de PLA e ZnO foram preparados na mini extrusora dupla-rosca e caracterizados por DRX, TGA, DSC, Reologia e RMN no domínio do tempo. Através dessas técnicas conclui-se que o cisalhamento imposto durante o processo de extrusão não foi capaz de dispersar bem o óxido de zinco, como visto por DRX o aparecimento dos picos característicos do ZnO nas composições de 0,5 e 1%mm. Corroborando o DRX, os dados de reologia em conjunto com os dados de RMN mostraram que não houve aumento das propriedades mecânicas do PLA e nem boas interações PLA-NP, uma vez que não foram obtidos sistemas homogêneos. Ademais a estabilidade térmica mostrou-se dependente da concentração de ZnO, sem que a T_g do material fosse significativamente alterada.

REFERÊNCIAS

ABE, H. et al. **Thermal degradation processes of end-capped poly(L-lactide)s in the presence and absence of residual zinc catalyst.** *Biomacromolecules*, v. 5, n. 4, p. 1606–1614, 2004.

AHMADZADEH, Y.; BABAEI, A.; GOUDARZI, A. **Assessment of localization and degradation of ZnO nano-particles in the PLA / PCL biocompatible blend through a comprehensive rheological characterization.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 158, p. 136–147, 2018.

AHMED, J. et al. **Mechanical, structural and thermal properties of Ag-Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 86, p. 885–892, 2016.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. **Biopolymer Blends Based on Poly (lactic acid): Shear and Elongation Rheology/Structure/Blowing Process Relationships.** p. 939–962, 2015.

ANŽLOVAR, A.; KRŽAN, A.; ŽAGAR, E. **Degradation of PLA/ZnO and PHBV/ZnO composites prepared by melt processing.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11, n. 3, p. 343–352, 2018.

AURAS, R., LIM, L. T., SELKE, S. E. M., & TSUJI, H. **Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.** [s.l.: s.n.].

BAGHERIASL, D. *et al.* **Shear rheology of polylactide (PLA)–cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites.** *Cellulose*, v. 23, n. 3, p. 1885–1897, 2016.

BESGHINI, D.; MAURI, M. applied sciences **Time Domain NMR in Polymer Science** : From the Laboratory to the Industry. 2019.

BRITO, L. M.; SEBASTIÃO, P. J. O.; TAVARES, M. I. B. **NMR relaxometry evaluation of nanostructured starch-PLA blends.** *Polymer Testing*, v. 45, p. 161–167, 29 jun. 2015.

CASTRO-AGUIRRE, E. et al. *Poly (lactic acid) — Mass production , processing , industrial applications , and end of life* ☆. 2016.

CHIMANOWSKY JUNIOR, J. P.; DUTRA FILHO, J. C.; TAVARES, M. I. B. **Nuclear magnetic resonance as a powerful tool for evaluation of intermolecular interaction: Correlation with**

rheological measurements of recycled nanocomposite. *Polymer Testing*, v. 63, p. 417–426, 2017.

DE BUSTAMANTE MONTEIRO, M. S. D. S. *et al.* **Inorganic-organic hybrids based on poly (ϵ -Caprolactone) and silica oxide and characterization by relaxometry applying low-field NMR.** *Materials Research*, v. 15, n. 6, p. 825–832, nov. 2012.

GORRASI, G. *et al.* **PLA/halloysite nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific key characteristics.** *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 299, n. 1, p. 104–115, 2014.

GORRASI, G.; PANTANI, R. **Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 5, p. 1006–1014, 2013.

JAYARAMUDU, J. *et al.* **Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 64, p. 428–434, 2014.

JING, Z. *et al.* **Rheology and crystallization behavior of PLLA/TiO₂-g-PDLA composites.** *Polymers for Advanced Technologies*, v. 26, n. 5, p. 528–537, 2015.

LIZUNDIA, E. *et al.* **Physical aging and mechanical performance of poly(l-lactide)/ZnO nanocomposites.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n. 45, p. 1–7, 2016.

LIZUNDIA, E. *et al.* **Towards the development of eco-friendly disposable polymers: ZnO-initiated thermal and hydrolytic degradation in Poly (L- lactide)/ZnO nanocomposites.** *Dalton Transactions*, v. 47, n. 23, p. 7634–7639, 2017.

MURARIU, M. *et al.* **High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties.** *Biomacromolecules*, v. 12, n. 5, p. 1762–1771, 2011.

MURARIU, M. *et al.* **Current progress in the production of PLA-ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 48, 1 dez. 2015.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M. C.; CARREAU, P. J. **Poly(lactide (PLA) -clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender.** v. 72, p. 608–615, 2012.

NONATO, R. C. *et al.* **Nanocomposites of PLA containing ZnO nanofibers made by solvent cast 3D printing: Production and characterization.** *European Polymer Journal*, 2019.

PANTANI, R.; TURNG, L.-S. **Manufacturing of advanced biodegradable polymeric components.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 48, p. n/a-n/a, 20 dez. 2015.

ZHANG, H. *et al.* **Preparation, characterization and properties of PLA/TiO₂ nanocomposites based on a novel vane extruder.** *RSC Advances*, v. 5, n. 6, p. 4639–4647, 2015.

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE CÁLCIO E BÁRIO EM COMPOSIÇÕES DE PEROVSKITAS $TR_{(1-X)}M_XO_3$ (TR= PR, GD), (M = CA, BA) (X= 0,2) NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Data de aceite: 08/01/2020

Cássia Carla de Carvalho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal, RN

Anderson Costa Marques

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal, RN

Symone Leandro de Castro

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal, RN

Davidson Nunes de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal, RN

Filipe Martel de Magalhães Borges

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Natal, RN

RESUMO: Atualmente, muito se tem dito sobre a poluição global. Voorhoeve, como uma alternativa para esse problema, propôs o uso de materiais com estrutura perovskita que têm sua catálise associada à área de superfície. Esta contaminação tem como principais meios as indústrias e os combustíveis provenientes de automóveis, o que promoveu ao longo dos anos várias medidas para tentar reduzi-la, como o Protocolo de Quioto. O objetivo deste artigo é estudar a influência da substituição de cálcio e bário em composições de perovskita $TR(1-x)$

$MxCoO_3$ sendo TR= (Pr, Gd), M= (Ca, Ba) e (x= 0,2). As composições obtidas via método Pechini e gelatina foram caracterizados por DRX, MEV, TG e estudo de atividade catalítica. As imagens do DRX apresentaram perovskitas não substituídas para composição de gadolínio, exibindo fases de óxidos. No MEV, as amostras eram homogêneas e porosas. A TG mostrou estabilidade térmica entre 700°C - 750°C. Na atividade catalítica de composição de cálcio, as rampas de aquecimento e resfriamento, mostraram uma conversão de metano em CO_2 e H_2O de aproximadamente 80% enquanto o bário apresentou aproximadamente 40% a 800°C e uma certa estabilidade em ambas as composições durante todo o tempo de reação. A maior conversão foi observada na composição do cálcio, devido à sua maior área específica.

PALAVRAS-CHAVE: perovskita, pechini, gelatina, área específica, conversão.

INFLUENCE OF SUBSTITUTION OF CALCIUM AND BARIUM ON PEROVSKITES COMPOSITIONS $RE_{(1-X)}M_XO_3$ (RE= PR, GD), (M = CA, BA) (X= 0,2) AT CATALYTIC ACTIVITY

ABSTRACT: Nowadays, much has been said about global pollution. Voorhoeve, as an alternative to this problem, proposed the use of materials with perovskita structure that have their catalysis associated with the surface

area. This contamination is mainly caused by industries and fuels from cars, which over the years has been promoting various measures to try to reduce it, such as the Kyoto Protocol. The objective of this article is to study the influence of calcium and barium substitution on $RE(1-x) MxCoO_3$ perovskite compositions being $RE = (Pr, Gd)$, $M = (Ca, Ba)$ and $(x = 0.2)$. The compositions, obtained by the Pechini and gelatin method, were characterized by XRD, SEM, TG and catalytic activity study. The images of XRD showed unsubstituted perovskites for gadolinium composition, exhibiting oxide phases. In SEM, the samples were homogeneous and porous. The TG showed thermal stability between $700^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$. In the catalytic activity of calcium composition, the heating and cooling ramps showed a conversion of methane into CO_2 and H_2O of approximately 80% while the barium presented approximately 40% at 800°C and a certain stability in both compositions during the entire reaction time. The highest conversion was observed in the calcium composition due to its larger specific area.

KEYWORDS: Perovskite, pechini, gelatin, specific area, conversion.

1 | INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é uma das principais pautas em discussão atualmente, principalmente devido ao seu constante crescimento, que se deu início mais fortemente durante a revolução industrial no século XVIII e XIX, com o aumento de tecnologias que funcionam a base de carvão e posteriormente derivados de petróleo (GOULARTE, 2011). Em decorrência ao constante crescimento da poluição, em 1997 em Quioto no Japão houve a assinatura do protocolo de Quioto, onde visa metas aos países desenvolvidos para tentarem diminuir a emissão liberada de acordo com o nível de gases emitidos até 1990 (GOULARTE, 2011). Como alternativa desse problema que repercute atualmente, no século XXI, e tendo em foco uns dos principais responsáveis pela poluição atmosférica, temos os automóveis, que através da queima de combustíveis, liberam grande quantidade de gases poluentes. Logo, tendo em vista o controle da emissão dos gases poluentes exalados pelos automóveis (figura 1), estudos têm sido realizados acerca da emissão de gases poluentes. Um dos estudos de destaque que pode ser citado é o de Voorhoeve, no qual, propôs a utilização de materiais com estrutura perovskita do tipo ABO_3 como catalisadores automotivos (VOORHOEVE et al, 1976).

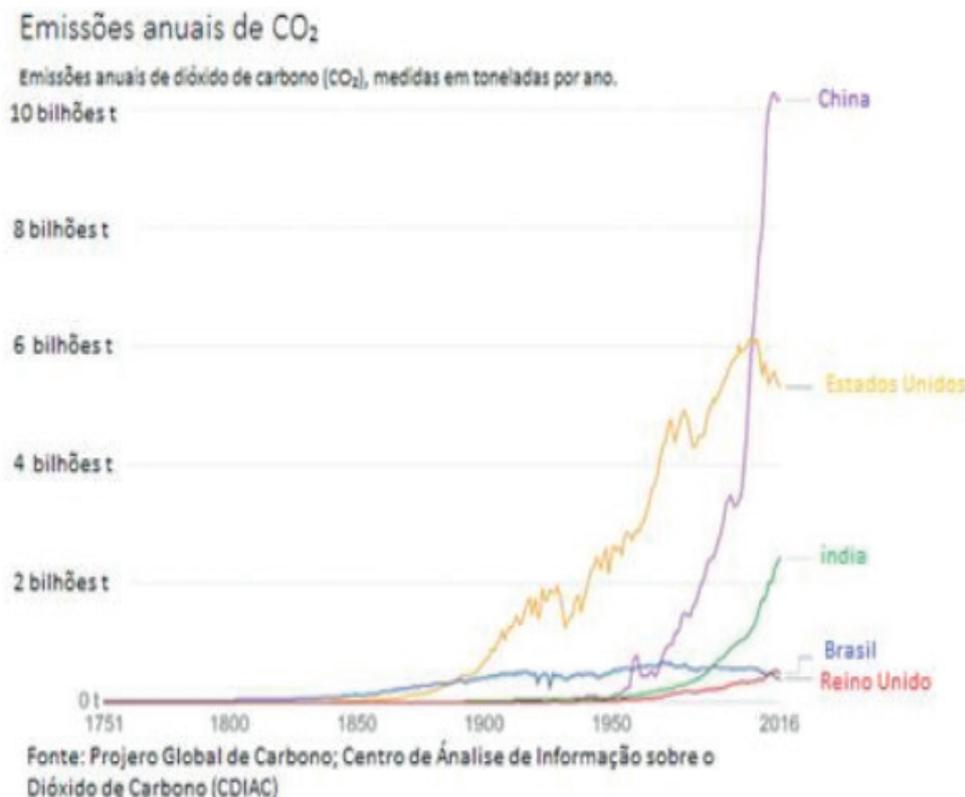


Figura 1. Emissões anuais de dióxido de carbono (Brasil, China, Estados Unidos, Índia e Reino Unido).

Fonte: Projeto global de Carbono; Centro de Análise de Informação sobre o Dióxido de Carbono (CDIAC)

Materiais com estrutura ABO₃ possuem boas propriedades catalíticas, as quais podem ainda ser aumentadas quando ocorre a substituição parcial no sítio A do elemento lantanóide por elemento alcalino terroso que contenha valência diferente em relação ao sítio A, gerando uma vacância de cátions, resultando na formação de defeitos na estrutura da perovskita (REIS et al, 2018). Esse defeito gera vacâncias de oxigênio aumentando assim a sua mobilidade, desta forma, facilitando as reações de oxidação catalítica sobre a superfície do catalisador aumentando a conversão das reações de combustão de metano (QIANG et al, 2019), (YANG et al, 2018).

Visto a importância da substituição parcial na perovskita, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo sobre a influência da substituição de Cálcio e Bário em composições de perovskitas TR_(1-x)M_xCoO₃ (TR= Pr, Gd), (M = Ca, Ba) (x= 0,2) na atividade catalítica. Para isso, realizamos a síntese das perovskitas via método pechini e gelatina, as quais foram calcinadas 900°C e caracterizadas por DRX, MEV, TG e estudo de atividade catalítica em reação de combustão de metano.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi realizado a síntese de quatro perovskitas com composição, Gd_{1-x}Ba_xCoO₃ (Amostra 1), Pr_{1-x}Ba_xCoO₃ (Amostra 2), Gd_{1-x}Ca_xCoO₃ (Amostra 3) e Pr_{1-x}

Ca_xCoO_3 (Amostra 4) as quais as amostras 1 e 2 foram obtidas pelo método precursor polimérico (Pechini) e a amostra 3 e 4 pelo método precursor orgânico (gelatina). As sínteses foram realizadas a partir dos seguintes sais precursores metálicos: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99%), Gd_2O_3 (sigma-aldrich 99%) solubilizado com HNO_3 (Proquímios, 70%), desta forma obtendo a fonte do sal precursor de gadolínio, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99,9%) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%) e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (dinâmica, 99%). No método Pechini foi utilizado como agente complexante etilenoglicol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (99%, Vetec) e como agente polimerizante ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - (99%, Vetec). Para o método precursor orgânico, foi utilizado gelatina comercial (Farmafórmula) como agente complexante e polimerizante. As massas dos reagentes necessárias para realização das sínteses foram obtidas a partir de cálculos estequiométricos.

Para a síntese das amostras 1 e 2 via método pechini, houve a diluição do ácido cítrico em água a 70°C por 30 minutos sob agitação constante, em seguida foram adicionados os nitratos referentes às composições 1 e 2, na proporção molar $\text{Ni}:\text{AC}=1:3$ (Nitratos : Ácido Cítrico), os quais permaneceram sob agitação por 1 hora e adicionou-se o etilenoglicol na proporção 40 :60 (ácido cítrico : etilenoglicol), elevando a temperatura para 90°C para evaporação da água e formação da resina polimérica. O método gelatina ocorre de maneira semelhante para a síntese da amostra 3 e 4. Inicialmente é realizada a dissolução da gelatina sobre agitação constante por 30 minutos a 60°C seguido da adição dos seus respectivos nitratos com temperatura a 70°C e com intervalo de 30 minutos. Para obtenção da resina polimérica a solução foi elevada a uma temperatura de 90°C . As quatro resinas obtidas em ambos os métodos foram levadas para o puff em um forno mufla a $300^\circ\text{C}/4\text{h}$ com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtenção de pós-precursores. Os pós obtidos foram calcinados a $900^\circ/4\text{h}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ objetivando a obtenção da fase perovskita. Após a obtenção dos pós cerâmicos, os mesmos foram caracterizados termicamente, estruturalmente e morfologicamente, por técnicas como análise termogravimétrica (ATG), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e realizado a avaliação catalítica através de reações de combustão de metano.

2.1 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica, (REIS et al, 2018) tem como objetivo estudar a estabilidade térmica do material e a perda de massa. Neste trabalho, torna-se importante a utilização desta técnica, (NETO, 2014), pois o material catalítico ao funcionar em altas temperaturas, próximo a 1000°C , necessita de estabilidade térmica, e a ATG permite identificar a temperatura onde o material atinge essa estabilidade térmica além de identificar as temperaturas na qual ocorre a transformação do material precursor até a formação da fase perovskita (REIS et al, 2018). Os materiais foram caracterizados pela análise termogravimétrica (ATG), em equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA50, nas condições de intervalo de temperatura entre 27 e 1000°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de ar com fluxo de 50 ml/min.

2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é utilizada para determinar as fases cristalinas presentes em diversos materiais (FILHO, 2013). Portanto, será empregada esta técnica com objetivo de identificação das fases presentes no material calcinado. Para realização desta técnica foi utilizada radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 10 a 80° e velocidade de varredura de 1°/min em equipamento XRD-6000, do fabricante Shimadzu. Para estudo das cartas e identificação das fases presentes nas composições estudadas, foi utilizado utilizados os software X'pert-Highscore e Crystallographica Search-Match.

2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica MEV tem como finalidade avaliar as características morfológicas como porosidade e homogeneidade das superfícies do material (DUARTE et al, 2007). O equipamento utilizado para microscopia foi o Hitachi TM3000 com aumento de imagem entre 3000 a 10000 vezes com emissão de elétrons retroespalhados.

2.4 Avaliação catalítica

O teste catalítico foi realizado com as amostras 2,3 e 4 do catalisador de 0,05g em um micro reator tubular de leito fixo na forma de “U”. Os reagentes foram adicionados sob fluxo de 100mL/min da mistura reacional de 2,5% de metano e 10% de oxigênio, ambos diluídos em nitrogênio, com razão molar do $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 4$. A avaliação catalítica foi realizada a partir da análise das curvas de estabilidade com tempo reacional de 30 minutos e rampas de aquecimento e resfriamento as quais foram realizadas na faixa de temperaturas de 200°C a 800°C. Ambos os testes foram utilizados para avaliar as reações de combustão de metano (CARVALHO et al, 2019) (MARQUES et al, 2019) na conversão em CO_2 e H_2O .

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétricas apresentadas na figura 2, resultante dos pós precursores da amostra 1 e amostra 2, apresentaram perda de massa em cerca de 43,02% e 53,60% respectivamente, as quais apresentaram estabilidade a partir de 650°C. As amostras 3 e 4 apresentaram menores perdas de massa, em torno de 19,03% e 6,25%, respectivamente, e estabilidade térmica em torno de 700°C. A perda de massa para as amostras apresenta três estágios (REIS et al, 2018). Os estágios térmicos observados são: desidratação, ocorrendo devido à perda de água a temperaturas acima de 100°C, decomposição da matéria orgânica e o terceiro estágio está associado à liberação de oxigênio formando a fase perovskita.

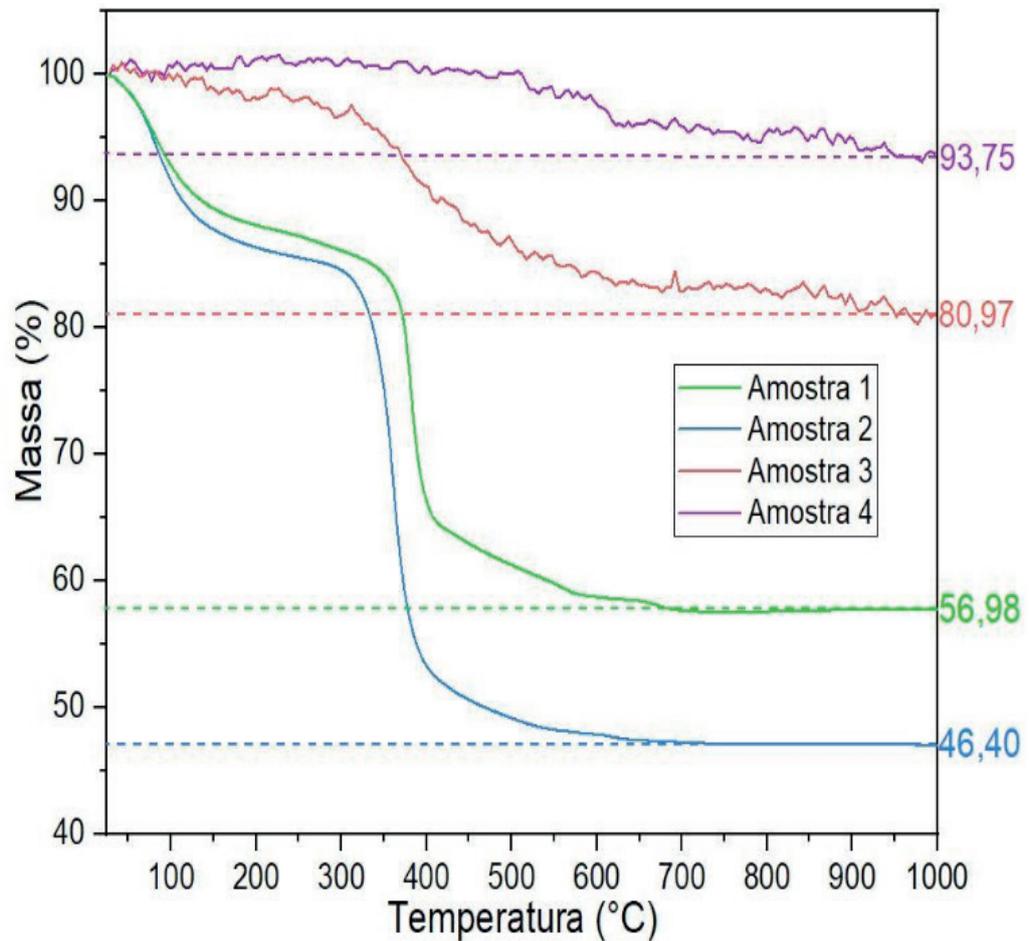


Figura 2: curvas ATG do pó precursor calcinado a 300 °C/4h das amostras 1, 2, 3 e 4.

Os difratogramas de raios-X para as composições, com substituição parcial de 20 mol% de cálcio e bário, com praseodímio, apresentaram a fase perovskita desejada. Para as amostras contendo gadolínio, ocorreu a formação da fase perovskita não substituída e fases oxidas, onde possivelmente há também traços de óxido de bário, sendo possível observar apenas por uma análise mais detalhada, utilizando Rietveld, corroborando com os índices de Miller (figura 3), ocasionando na formação dos picos cristalinos e composição de cada amostra, confirmada pelas cartas PDF's obtidas pelos softwares X'pert-Highscore e Crystallographica Search-Match, conforme tabela 1:

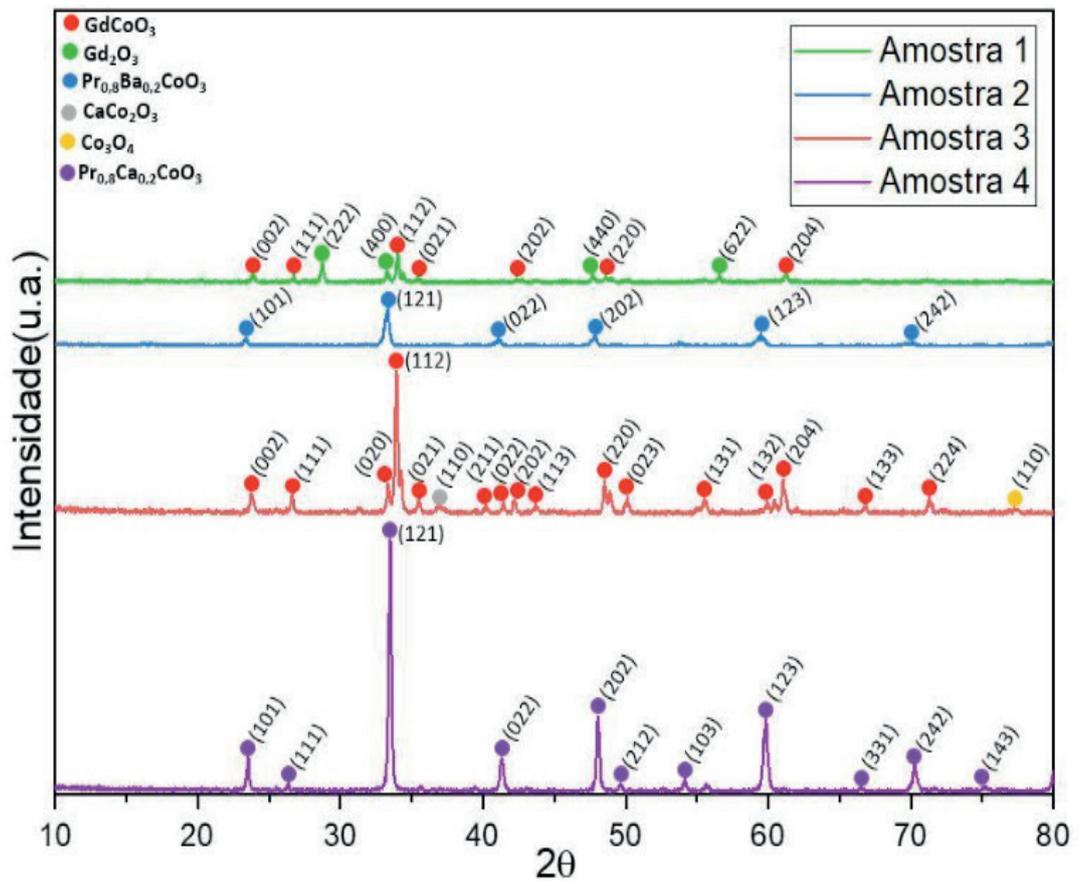


Figura 3: Difratoogramas de raios-x das amostras calcinadas a 900°C.

Material	Composição	Carta PDF
Amostra 1	GdCoO ₃	25-1057
	Gd ₂ O ₃	11-604
Amostra 2	Pr _{0,8} Ba _{0,2} CoO ₃	96-153-2084
Amostra 3	GdCoO ₃	25-1057
	CaCo ₂ O ₃	51-1760
	Co ₃ O ₄	78-1969
Amostra 4	Pr _{0,8} Ca _{0,2} CoO ₃	96-153-2092

Tabela 1: identificação das fases obtidas das amostras.

A partir das análises da intensidade dos picos de difração de raios-X, podemos fazer a comparação entre as intensidades e seus respectivos ângulos de difração (2 teta), correspondente ao pico mais intenso, referente a fase característica da perovskita, no qual, as amostras 3 e 4 comportaram-se como as mais cristalinas, sendo um fator importante para a atividade catalítica, conforme tabela 2:

Material	Intensidade	Ângulo de difração (2 teta)
Amostra 1	148	34,02
Amostra 2	194	33,34
Amostra 3	740	33,90
Amostra 4	1292	33,50

Tabela 2: comparação entre as intensidades e ângulos de difração das amostras 1,2,3 e 4.

Desse modo, podemos observar que as amostras com o modificador de rede, sendo o elemento cálcio (3 e 4), ocasionou em uma resposta de intensidade melhor, quando comparado às amostras utilizando o formador bário, uma vez que o raio desse elemento é maior, o que dificulta a substituição parcial e entrada na rede.

Nas imagens das micrografias, figura 4, com aumento de 3.000x - 10.000x, foram observadas, superfícies porosas e homogêneas, para todas as amostras. Sendo essas características importantes, uma vez que se trata na conversão catalítica, na qual a presença de poros na superfície corrobora com o aumento do desempenho desse processo de conversão, facilitando na adsorção e dessorção dos gases na superfície do material (WANG et al, 2018).

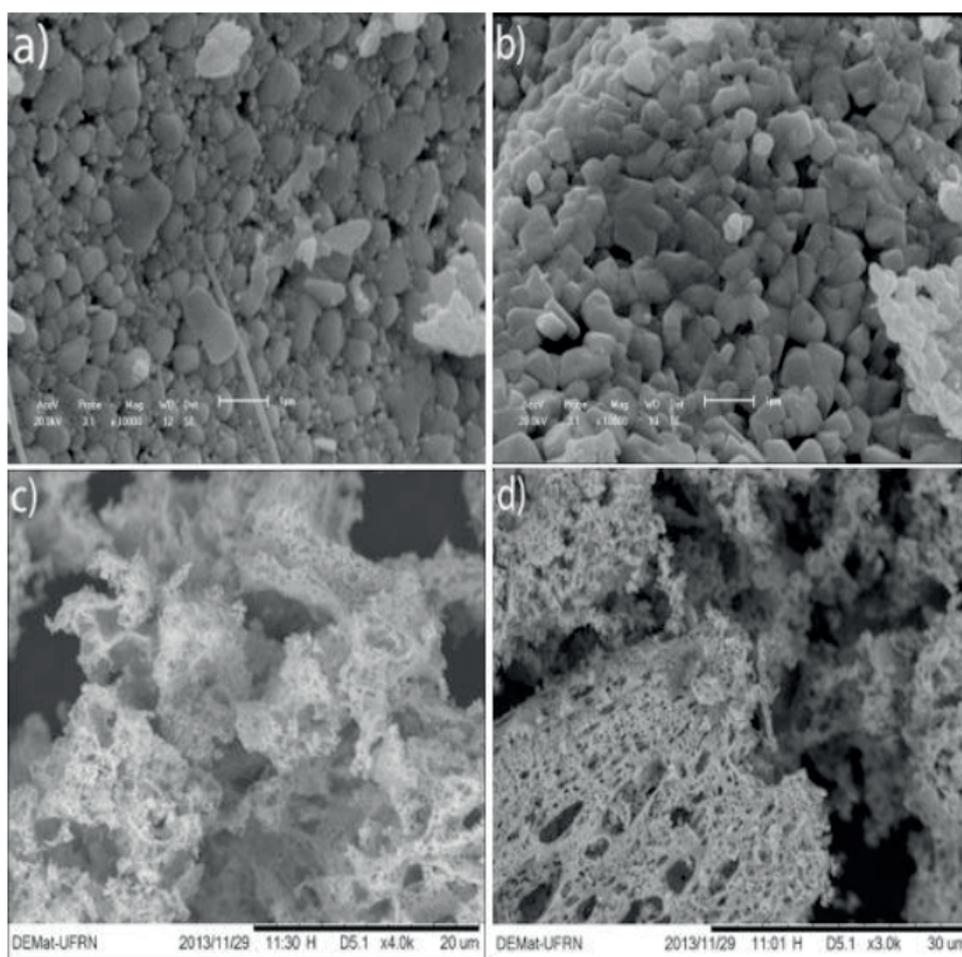


Figura 4: micrografias à 900°C: a) amostra 1; b) amostra 2; c) amostra 3; d) amostra 4.

A atividade catalítica da amostra 3, com alta cristalinidade e formação do óxido de espinélio (Co_3O_4) de alta área específica (LU et al, 2014), 120,9 m^2/g , apresentou nas rampas de aquecimento e resfriamento do catalisador (figura 5), uma maior sobreposição em relação às outras duas amostras (2 e 4) a partir da temperatura de 700°C, relacionada com sua estabilidade praticamente constante, ao ser realizada na temperatura de 800°C. As rampas das amostras 2 e 4 durante quase toda a análise, tiveram uma significativa sobreposição de suas rampas de aquecimento e

resfriamento, corroborando com a fases encontradas da perovskita substituída em cada amostra. Em relação à amostra 4, com substituição parcial de 20 mol% de cálcio, e uma alta cristalinidade, pode-se observar um melhor desempenho na atividade quando comparado a substituição por bário, na qual possui uma baixa cristalinidade. Essa conversão baixa da amostra 2, é ocasionada devido ao bário possuir um raio atômico maior que o do cálcio, desse modo, dificulta sua substituição na rede cristalina, lhe conferindo baixa cristalinidade e como consequência um desempenho baixo nas reações de conversão de combustão de metano.

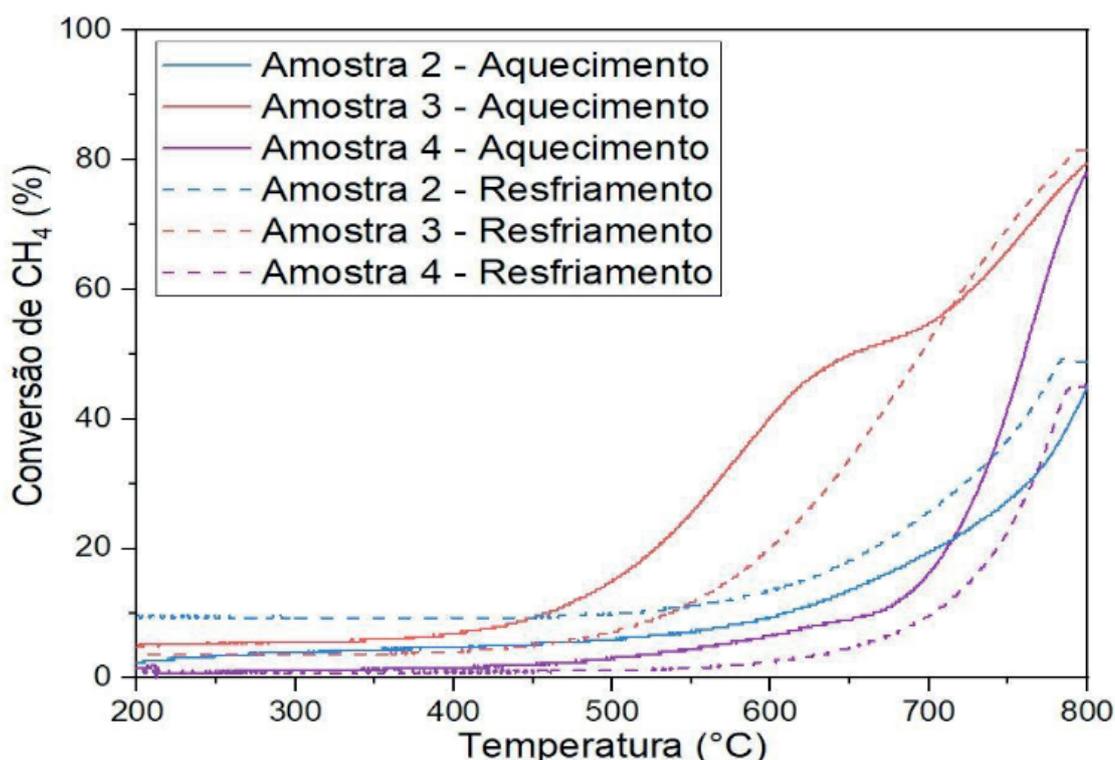


Figura 5: rampas de aquecimentos e resfriamentos das amostras 2,3 e 4 calcinadas a 900 °C.

As amostras de composição de cálcio, possuindo maior cristalinidade e óxidos com alta área específica (amostras 3 e 4), obtiveram uma maior conversão quando comparado a substituição por bário (amostra 2), na temperatura de 800°C, de acordo com a tabela 3:

Temperatura (°C)	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
500	5,91%	15,32%	3,27%
600	9,45%	40,32%	6,53%
700	19,29%	54,84%	16,33%
800	44,88%	79,44%	77,96%

Tabela 3: porcentagens de conversão de CH₄ em CO₂ e H₂O em diferentes temperaturas

As curvas de estabilidade das amostras 2,3 e 4 (figura 6) confirmam os comportamentos das rampas de aquecimento e resfriamento, no qual se observa uma sobreposição aproximada entre as amostras, obtendo uma maior estabilidade durante

todo o tempo reacional para a amostra 3, uma vez que possui alta cristalinidade e área específica elevada, diferente do comportamento observado para as amostras 2 e 4, que ocorreu uma queda na curva de estabilidade destas amostras com a passar do tempo reacional, devido à baixa cristalinidade e não formação de óxidos de alta área específica respectivamente. A amostra 3 apresentou um menor distanciamento na temperatura próxima de 800°C, que foi a temperatura fixada durante todo o tempo reacional, confirmando a não desativação do catalisador e sua estabilidade.

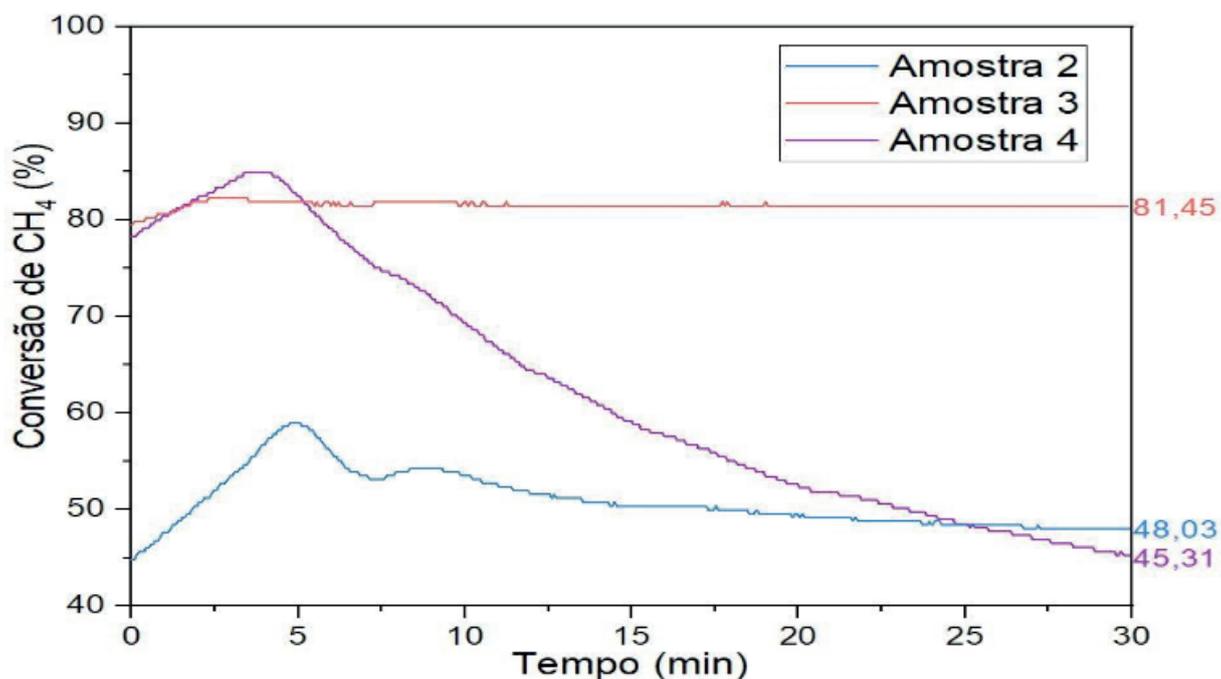


Figura 6: curvas de estabilidade das amostras 2,3 e 4 calcinadas a 900° C.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras 3 e 4 com composição de cálcio, foram as mais eficientes como catalisadores, pois tiveram conversões superiores de combustão de metano em gases menos nocivos para o meio ambiente, convertendo em cerca de 77% (amostra 4) e 79% (amostra 3), em CO₂ e H₂O, quando comparadas às observadas para as composições de bário, mesmo com a fase perovskita substituída encontrada, porém de baixa cristalinidade. As características tanto estruturais, quanto morfológicas, mostraram propriedades importantes para uma melhor atividade do catalisador.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), à Escola de Ciências e Tecnologia da UFRN (ECT/UFRN), ao Instituto de química da UFRN (IQ-UFRN), ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN (DEMat-UFRN), à Pró-reitoria de Pesquisa da UFRN (PROPESQ) e ao Centro de

REFERÊNCIAS

- CARVALHO. C. C; et al. “**Estudo comparativo de perovskitas catalíticas obtidas por métodos químicos molhados para conversão dos COV’s.**” Meio Ambiente, sustentabilidade e agroecologia [recurso eletrônico] / Tayronne de Almeida Rodrigues, João Leandro Neto, Dennyura Oliveira Galvão. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, Vol. 4, 239-248, 2019.
- DUARTE. L. C; JUCHEN. P. J; et al. “**Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**”. Pesquisa em geociência. 3-15, 2007.
- ERIC. C; GENUINO. H. C; et al. “**Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides**”. Applied Catalysis A. 154-160, 2012.
- FILHO. H; LOPES. G. “**Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X**” Estação Científica (UNIFAP). 3, 31-45, 2013.
- LU, Y.; HE, Y.; WANG, Y.; KONG, X.; KUANG, Q.; XIE, Z.; ZHENG, L. “**MOF-Templated Synthesis of Porous Co₃O₄ Concave Nanocubes with High Specific Surface Area and Their Gas Sensing Properties**”. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 4186-4195, 2014.
- MARQUES, A.C. et al. “**Efeito da contração lantanídica na atividade catalítica das perovskitas A(1-x)CaxMnO₃(a = La, Pr, Gd)**”. Meio Ambiente, sustentabilidade e agroecologia [recurso eletrônico] / Tayronne de Almeida Rodrigues, João Leandro Neto, Dennyura Oliveira Galvão. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, Vol. 5, 261-271, 2019.
- NETO. C. B. M; “**Análise computacional da influência da temperatura de operação de um catalisador automotivo na partida a frio em escapamentos de motores ciclo Otto**”. Tese de doutorado. Universidade Federal De São João. 1-67, 2014.
- QIANG. Y; CHAO. W; et al. “**Engineering an effective MnO₂ catalyst from LaMnO₃ for catalytic methane combustion**” Full Length Article. 239, 1240-1245, 2019.
- REIS. J. V.; PEREIRA, T. C. et al. “**Synthesis of CeNb₃O₉ perovskite by Pechini method**”. Materials Letters, 227, 261–263, 2018.
- GOULARTE, B.S.; ALVIM, A.M. “**A comercialização de créditos de carbono e seu impacto econômico e social**”. ANÁLISE”. Porto Alegre, 22, 72-88, 2011.
- VOORHOEVE, R. J. H.; PATEL, C. K. N.; TRIMBLE, L. E.; KERL, R. J; GALLAGHER, P. K. “**HCN from the reduction of NO over platinum, palladium, ruthenium, monel and perovskite catalysts**”. Journal of Catalysis vol. 45, 297-304, 1976.
- WANG, Y.; WANG, J, et al. “**Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism**”. Applied Surface Science, Shanghai, v. 439, p. 475-487, 2018.
- YANG, J; GUO. Y; et al. “**Catalytic oxidation of ethylene at low temperatures using porous copper manganese oxides**”. Chinese Chemical Letters. 29, 252-269, 2018.

CERÂMICAS AVANÇADAS: PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS TERRA RARA-NÍQUEL

Data de aceite: 08/01/2020

Bruna Niccoli Ramirez

Universidade Federal do ABC;

Universidade São Judas Tadeu;

Universidade Mogi das Cruzes. São Paulo – SP,
Brasil

Marcia Tsuyama Escote

Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências
Sociais Aplicadas, Universidade Federal do ABC.
São Paulo – SP, Brasil

RESUMO: Óxidos eletronicamente correlacionados de terras raras e metais de transição têm amplo potencial de aplicação, principalmente no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Este trabalho estuda a produção de nanofibras de $LaNiO_3$, $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ pela técnica de eletrospinação. Neste processo, fios foram produzidos através de uma solução polimérica de PVP e sais precursores de Fe, Ni e La. Diferentes parâmetros do processo de eletrospinação foram variados, dentre os quais a viscosidade da solução precursora, distância da agulha de eletrospinação e o anteparo, tensão elétrica, além das condições de tratamento térmico. Os compostos produzidos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica

de varredura e análise termogravimétrica. Através destas análises foi possível verificar que a viscosidade de 700 cP e a distância de 20 cm a uma tensão de 20 kV permite obter fios uniformes e dispersos. O tratamento térmico dos fios possibilitou a formação das fases $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, com pequena quantidade de fases deletérias, conforme indicado pelos resultados da técnica de difração de raios-x.

PALAVRAS-CHAVE:

$LaNiO_3$,
 $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, $RNiO_3$, eletrospinação

ADVANCED CERAMICS: PRODUCTION OF RARE EARTH NICKEL OXIDE NANOSTRUCTURES

ABSTRACT: Electron correlated oxides with rare earth and transition metals have a broad application, mainly due in the development of electronic devices. This work studies the production of $LaNiO_3$, $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ nanofibers by the electrospinning technique. In this process, yarns were produced using a PVP polymer solution and Fe, Ni and La precursor salts. The best conditions for electrospinning in relation to the viscosity of the precursor solution, distance of the electrophilic needle and the shield, voltage and thermal treatment conditions were analyzed. The compounds produced were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. Through these

analyzes it was possible to verify that the viscosity of 700 cP and the distance of 20 cm at a voltage of 20 kV allows to obtain uniform and dispersed wires. The heat treatment of the wires allowed the formation of LaNiO_3 and $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ phases, with a small portion of deleterious phases, as indicated by the results of the x-ray technique.

KEYWORDS: LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, electrospinning

1 | INTRODUÇÃO

Tradicionalmente a Engenharia de Materiais é dividida em três grandes áreas: materiais metálicos, poliméricos e cerâmicos, em que cada classe de material apresenta características físico-químicas já bastante estudadas. Essa classificação, no entanto, perde seu sentido através do advento dos materiais compósitos no cenário industrial a partir da década de 1970; em que a mistura de materiais de diferentes classes resulta em propriedades otimizadas. Somado a isto, a compreensão das características dos materiais do ponto de vista da Física da Matéria Condensada, isto é, da ciência fundamental que estuda sólidos e líquidos, permite reclassificar estes materiais em *Hard Matter* e *Soft Matter*. Por *Hard Matter* são compreendidos os sólidos cristalinos - como metais, semicondutores e isolantes - e sólidos não cristalinos - como quasicristais, sólidos amorfos (vidros cerâmicos e metálicos) e sólidos poliméricos (borrachas e vidros). Já na *Soft Matter* incluem-se soluções metálicas e poliméricas, dispersões coloidais, biomatéria (como proteínas e ácidos nucleicos) e cristais líquidos.

A engenharia cerâmica, neste aspecto, torna-se muito mais ampla que o estudo da cerâmica tradicional e envolve o desenvolvimento de novas tecnologias de grande impacto na vida diária. Exemplo disto é desenvolvimento de chips transistores e semicondutores que levaram ao uso generalizado de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos para armazenamento de dados e telecomunicações. Tais avanços são devidos à produção de materiais em nanoescala, isto é, em dimensões compreendidas entre 0,1 e 100 nm. Nesta ordem de magnitude de redução de tamanho, as forças naturais fundamentais como gravidade e atrito tornam-se menos predominantes em detrimento dos efeitos quânticos que se tornam mais prováveis. Os efeitos de aumento da área superficial e confinamento quântico dos elétrons de estrutura de baixa dimensionalidade é especialmente importante para os óxidos multicomponentes de terras raras e metais de transição em relação à sua empregabilidade na miniaturização de dispositivos eletrônicos, uma vez que suas propriedades físico-químicas são acentuadas.

Materiais de estrutura perovskita de composição RMO_3 (R = terra rara; M = metal de transição), tem sido extensivamente estudado porque permitem correlacionar propriedades estruturais e físicas. Em geral, suas importantes propriedades de transporte elétrico e magnético, confere-lhes comportamento ferroelétrico, supercondutor, magneto resistência colossal ou ainda transição metal isolante. Em geral, cada uma destas propriedades está vinculada ao exato teor de oxigênio presente

nestes óxidos e à estrutura cristalina formada (MEDARDE, 1997).

Os compostos $RNiO_3$ são largamente estudados desde a década de 70 (DEMAZEAU et al., 1971) na forma de pós (*bulk*) obtidos por diferentes sínteses químicas, como reação no estado sólido e sínteses por via líquida (MEDARDE, 1997; CHIBA et al., 1999). O advento de técnicas de obtenção de nanoestruturas tem suscitado o interesse na produção destes mesmos compostos em diferentes morfologias, como em filmes finos, heteroestruturas em multicamadas, tendo em vista a compreensão do comportamento físico destes sistemas na configuração nanoestruturada (MIDDEY et al., 2016).

De fato, alguns estudos comprovaram que a síntese destes sistemas envolvendo diferentes condições de crescimentos para as camadas dos filmes é capaz de modificar drasticamente as propriedades destes materiais. Também na última década, o emprego de técnicas de crescimento de heteroestruturas epitaxiais de alta qualidade permitiram a obtenção de novas fases, que muitas vezes são distintas daquelas obtidas na forma de *bulk*.

Neste contexto, o crescimento de nanoestruturas de perovskitas do tipo $RNiO_3$ ($R = La, Nd, Sm, Eu$, entre outros) mostra-se interessante, porque estes óxidos apresentam um rico diagrama de fases variando o íon terra rara, o que é resultado da interação entre carga, orbital, spin, oxidação e outros graus de liberdade da rede (CHENG et al., 2010). Na série de niquelatos de terras raras, o $LaNiO_3$ é o único membro da família que apresenta comportamento metálico e é paramagnético em toda faixa de temperatura (2K-300K), sendo, portanto, utilizado como eletrodo em dispositivos diversos (LACORRE et al., 1991; GARCIA-MUNOZ et al., 1992). Os outros membros da série $RNiO_3$ apresentam uma bem definida transição metal-isolante, cuja temperatura crítica T_{MI} pode ser controlada pelo tamanho do íon terra rara. Abaixo de T_{MI} , estes compostos são isolantes e exibem um complexo ordenamento antiferromagnético abaixo da temperatura de Néel T_N . A real compreensão do comportamento eletrônico não convencional dos niquelatos ainda é um problema não resolvido pela física do estado sólido (MIDDEY et al., 2014), mas acredita-se ser atribuído à correlação eletrônica sobre os elétrons no orbital $3d$ do metal de transição e sua hibridização com os elétrons do orbital $2p$ do oxigênio. Em geral, esta hibridização não pode ser ignorada, assim como em muitos casos a transferência de carga $2p-3d$ é grande o suficiente que os orbitais $2p$ não podem ser desprezados.

Muitos autores empregam a tensão na interface filme/substrato para controlar a transferência de carga e as propriedades eletrônicas dos óxidos terra rara-níquel (BISOONI et al., 2016; ZHANG et al., 2016). Isto ocorre pela ação da tensão gerada na interface que modifica a TMI e, em alguns casos, anula completamente a transição metal-isolante. Também, é bem conhecido que a redução da dimensionalidade pode promover efeitos de correlação eletrônica, sendo importante observar a interação entre estes dois.

Diante da diversidade de nanoestruturas possíveis de serem produzidas, materiais

em forma de fios e fibras recebem destaque por serem estruturas unidimensionais, cujo diâmetro mede alguns nanômetros enquanto seu comprimento é ordens de grandeza superior. Entre as diferentes técnicas para produção de fios, o processo de eletrofiação (em inglês *electrospinning*) recebe destaque por possibilitar a elaboração de materiais com grande razão área por volume, alta porosidade e poros de tamanhos pequenos (JIA et al., 2007). O processo consiste em fiar fibras sintéticas a partir de uma solução polimérica por meio da aplicação de um campo elétrico. O fio se forma por estar detido em um tubo capilar (agulha) devidos à tensão superficial, enquanto uma carga de repulsão, contrária à tensão superficial e crescente com o aumento do campo elétrico, faz com que a solução na ponta do tubo capilar se alongue até formar geometria cônica (cone de Taylor). Ao atingir um valor crítico de campo elétrico, a força de repulsão supera a força de tensão superficial, fazendo com que um jato de solução eletricamente carregada seja ejetada e exposta ao ar, de forma que parte do solvente da solução evapore e a fibra polimérica seja coletada em uma anteparo metálico.

Esta técnica de eletrofiação também pode ser utilizada na produção de nanofios de óxidos por meio de sua incorporação em uma solução sol-gel a ser fiada. Neste caso, o polímero, em geral PVA (álcool polivinílico) ou PVP (polivinilpirrolidona) (CHANG et al., 2015), serve como agente complexante dos cátions metálicos e fornece à solução viscosidade para que seja possível o estiramento do fio até o anteparo, conforme ilustra a Figura 1.

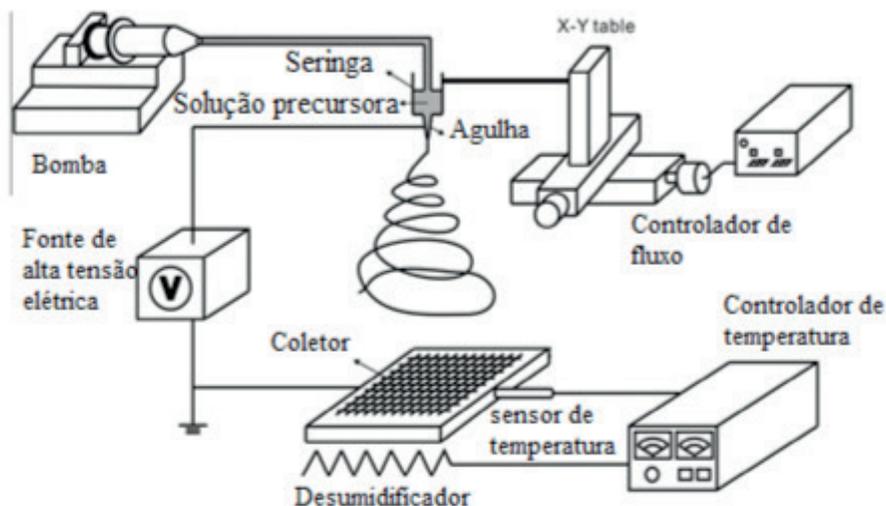


Figura 1- Diagrama esquemático do sistema de eletrofiação

Fonte: adaptado de CHANG et al. (2015).

A morfologia da fibra formada depende principalmente da concentração da solução, uma vez que o diâmetro final do jato é o resultado do equilíbrio entre a tensão superficial e a repulsão eletrostática das cargas (SIGMUND et al., 2006). Também a

viscosidade é outro fator influenciador na morfologia da fibra, uma vez que conforme aumenta o valor da viscosidade, a gota do material sujeito à eletrofiação passa do formato semi esférico para um formato cônico e o comprimento do jato aumenta para um fluxo estável/laminar, aumentando o diâmetro das fibras (KOPP ALVES; BERGMANN; BERUTTI, 2013). Fatores extrínsecos à solução também influenciam o formato da fibra, como a umidade e a temperatura dentro da câmara de eletrofiação. Todos os parâmetros podem ser manipulados para alcançar o diâmetro e textura desejados para as fibras, bem como homogeneidade da amostra (LARSEN et al., 2003).

Por esta razão, este trabalho propõe estudar a metodologia de síntese de nanofios de compostos de $LaNi_{1-x}Fe_xNiO_3$ ($x = 0,00$ e $0,40$) utilizando a técnica de eletrofiação.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento para produção de nanofibras dos compostos $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ por eletrofiação utilizou-se os procedimentos de preparação de solução precursora proposto por DUARTE et al. (2015) em seu trabalho sobre síntese de fios de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO). Neste trabalho é sugerida a proporção em massa 1:1 dos sais precursores iônicos e o polímero polivil pirolidona (PVP, MW = 1.300.000). No caso da preparação do composto $LaNiO_3$, por exemplo, para produção teórica de 1 grama deste óxido, são necessários aproximadamente 1,43 gramas de PVP, dissolvidos em uma solução contendo 17 mL de metanol, 5 mL de ácido acético e 8 mL de ácido propanoico. A lista de reagentes utilizados para preparar os compostos desta pesquisa é descrita na tabela 1.

Substância	Fabricante	Pureza
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma -Aldrich	99,999%
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,9985%
$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	99,999%
$Fe(C_2H_3O_2)_2$	Sigma-Aldrich	99,99%
$Fe(NO_3)_3 \cdot XH_2O$	Sigma-Aldrich	>98%
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa AESAR	99,9%
$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa AESAR	99,9%

Tabela 1 - Lista de reagentes utilizados nas sínteses dos compostos RNiO3

Após a adição dos reagentes, as soluções foram homogeneizadas por ~ 24 h e, em seguida, a viscosidade foi medida em viscosímetro digital Brookfield DV-I-Prime. Foram preparadas soluções precursoras com viscosidade aproximada de 200 cP, 700 cP e 2000 cP para as soluções precursoras dos niquelatos de lantânio e ferro.

O arranjo experimental utilizou uma agulha da seringa utilizada no processo de eletrofiação com 0,7 mm. Foi inicialmente produzido o composto $LaNiO_3$, em que foram analisadas diferentes condições de eletrofiação (ver tabela 2), sendo que os melhores resultados serviram como base para definir as condições de eletrofiação dos

fios dos demais compostos. Os parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação que foram variados na análise são: distância entre anteparo à agulha (d), a tensão entre estas (V), o diâmetro da agulha (Φ) e a viscosidade do fluido (ν).

Os materiais que foram extraídos do papel alumínio foram submetidos a tratamento térmico, inicialmente a 350°C durante 3 horas, para remoção dos compostos orgânicos, e, posteriormente, a 800°C durante 5 horas, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/minuto. Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera oxidante (sob fluxo de O_2) e ao ar. Os compostos com $R \neq La$ foram tratadas termicamente a 350°C por 3 horas e, em seguida, a 800°C durante 8 horas em atmosfera de O_2 com taxas de aquecimento e resfriamento a 2°C/minuto.

Condição:	1	2	4	5	6	7	8	9
ν (cP)	200	200	700	700	700	700	2000	2000
d (cm)	20	10/15/25	10/15/25	20	20	20	20	20
V (kV)	20	10/20/25	10/20/25	20	20	20	20	20/25
Φ (mm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,3	0,7	0,7
Tratamento Térmico	Ar, 300°C (3h), 800°C (5h)	* **	* **	Ar, 300°C (3h), 800°C (5h)	O_2 , 300°C (3h), 800°C (5h)	O_2 , 300°C (3h), 800°C (5h)	Ar, 300°C (3h), 800°C (5h)	*

Tabela 2 – Experimentos realizados para eletrofiação dos fios de $LaNiO_3$.

* Aderiu ao papel alumínio; ** A resina não alcançou o anteparo

Uma vez obtidas as fibras, as amostras foram analisadas por meio de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (FESEM JEOL JSM-6701F) e Difração de Raios X (Difratômetro de Raios X D8 Focus, da Brucker ASX). Também foram empregados de métodos de caracterização termoanalíticos como Termogravimetria (TGA, Q500, da TA Instruments) e Calorimetria Exploratória de Diferencial (DSC, Q series, da TA Instruments).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 indica os resultados das análises de TG e DSC para as amostras de fios, em que se observam quatro regiões de eventos térmicos bem definidos. Na região I, entre 30 e 200 °C, ocorrem primeiros eventos térmicos relacionados à eliminação de água adsorvida e de compostos voláteis, juntamente ao início da decomposição da matéria orgânica. Na segunda região, até aproximadamente 500°C, prolonga-se a decomposição de matéria orgânica e do PVP, totalizando uma perda de massa de aproximadamente 40% para o composto $LaNiO_3$ e 65% para o composto $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$, conforme indicado nas Figuras 8-a e 8-b, respectivamente. Entre 300 e 600°C ocorre a decomposição de $Ni(OH)_2$ e $La(OH)_2$, o processo de perda de massa é referente à decomposição dos óxidos nitratos de lantânio ($LaONO_3$, $La_5O_7NO_3$) e

formação de La_2O_3 (em até $\sim 450^\circ C$). A região III é caracterizada pela decomposição de carbonatos até a temperatura de $650^\circ C$, na qual inicia-se a quarta região do gráfico que corresponde à cristalização do composto $LaNiO_3$ e $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$. Acredita-se que o aparente ganho de massa observado em algumas regiões da curva de TG está relacionado ao ganho de massa decorrente da oxidação do Ni+2 ao Ni+3 pela presença de NiO , que pode ser verificada por difração de raios X (ALVES et al., 2011). Dessa forma, foi definido o tratamento térmico dos fios a temperatura de $850^\circ C$ durante 5 horas.

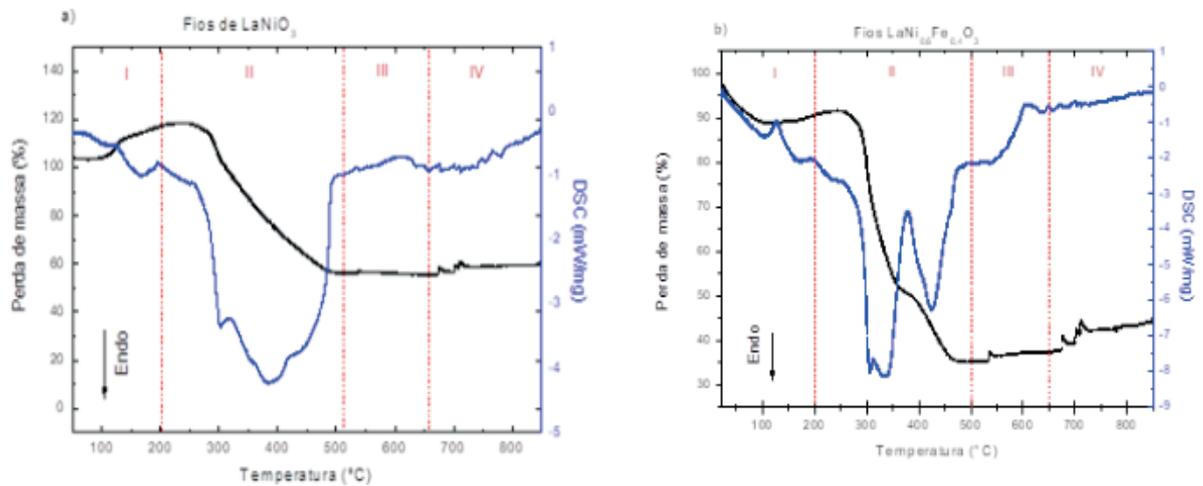


Figura 2 - Análise de TG (curva preta) e DSC (curva azul) de fios antes do tratamento térmico dos compostos: a) $LaNiO_3$; b) $LaNi_{0,7}Fe_{0,3}O_3$.

Para definição de parâmetros que permitissem a formação de fios uniformes e alongados (com redução da quantidade de contas), foi estudado inicialmente o composto $LaNiO_3$, a partir do qual foram estimadas boas condições de eletrofiação para os demais compostos estudados nesta pesquisa. Entre as diferentes condições de eletrofiação testadas, os melhores resultados foram obtidos para as amostras eletrofiadas com 20 cm de distância entre o anteparo e a agulha e 20 kV de tensão entre estas. Em distâncias inferiores a 20 cm, verificou-se a formação de gotículas aglomeradas (Figura 3-a), e em distâncias superiores a 20 cm, não era possível realizar a eletrofiação, pois a força peso da gotícula conduzida ao anteparo era superior à força elétrica que conduzia a mesma a seu alvo, fazendo com que as gotículas caíssem pelo caminho. Altas diferenças de potencial entre o anteparo e a agulha, por sua vez, atraíam as gotículas com força elétrica muito elevada, resultando em um material muito quebradiço (figura 3-b). Por estas razões fixou-se como parâmetro de análise para eletrofiação $d = 20$ cm e $V = 20$ kV.

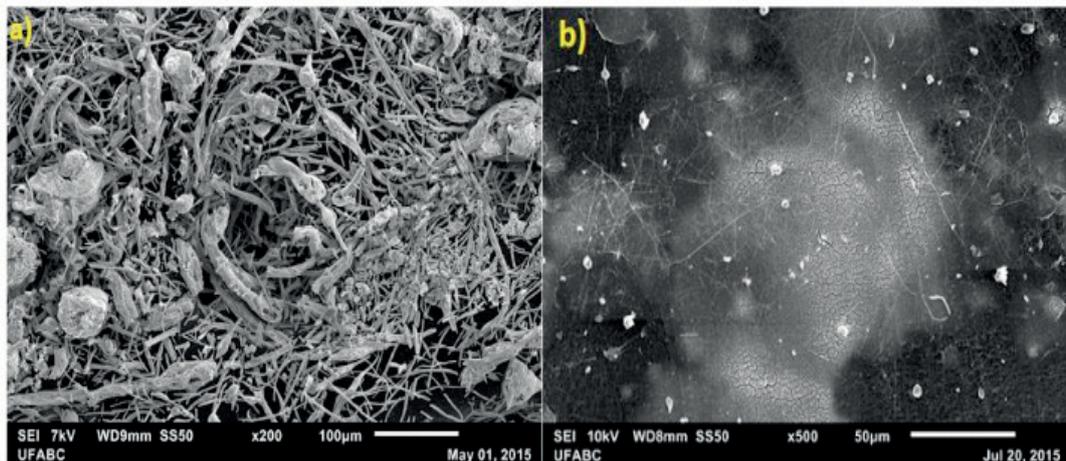


Figura 3- Micrografias eletrônicas de varredura de LaNiO_3 eletrofiados e calcinados: a) $d = 15$ cm, $V = 15$ kV, $v = 700$ cP; b) $d = 30$ cm, $V = 25$ kV, $v = 2000$ cP.

Em relação à influência da solução precursora, foram obtidas as morfologias indicadas na figura 4, referente ao composto LaNiO_3 após tratamento térmico. Na figura 4-a, verifica-se que a uma viscosidade de 200 cP para eletrofiação, a microestrutura consiste em um aglomerado de partículas. O aumento da viscosidade em dez vezes, adotando-se $v = 2000$ cP (figura 4 -e e figura 4-f) leva a formação de fios aglomerados em novelos e favorece a formação de contas (vide canto superior direito da imagem). Nas mesmas condições de eletrofiação, porém a uma viscosidade intermediária de 700 cP, foi possível obter fios desaglomerados, uniformes e espaçados, conforme indica as figuras 4-b e 4-c. A figura 4-d apresenta o histograma da distribuição diametral destes fios, os quais possuem diâmetro médio igual a 91,2 nm. A partir da análise da distribuição diametral dos fios de LaNiO_3 adotou-se como melhor condição de eletrofiação: $\Phi = 0,7$ mm, $d = 20$ cm, $V = 20$ kV e $v = 700$ cP, que foi utilizada como parâmetros iniciais para eletrofiação dos demais compostos.

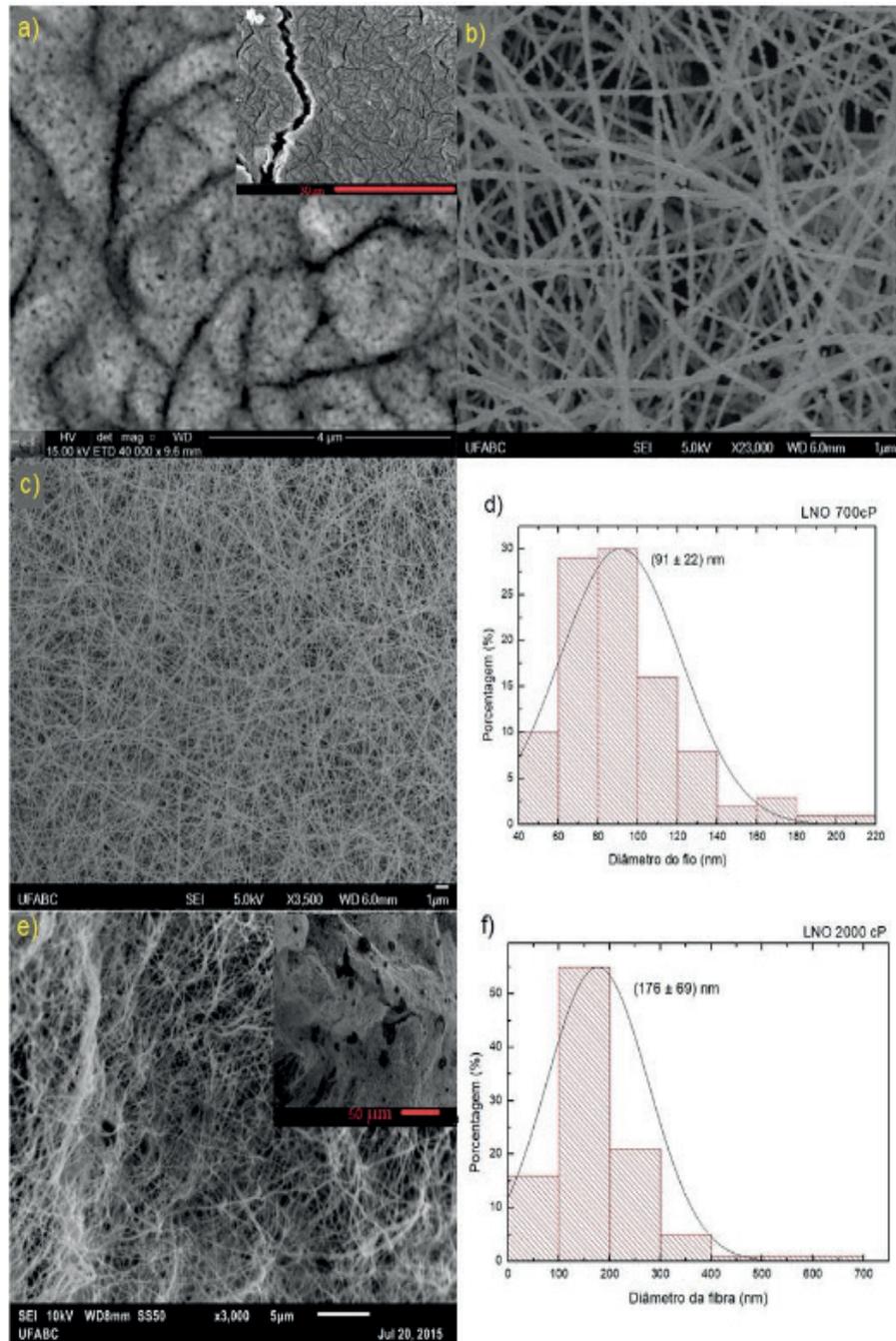


Figura 4 - Micrografias Eletrônicas de Varredura de $LaNiO_3$ eletrofiado ($d = 20$ cm, $V = 20$ kV, tratadas a $800^\circ C/5h$ ao ar): a) $v = 200$ cP; b) e c) $v = 700$ cP e e) 700 cP. Histogramas dos diâmetros dos fios: d) $v = 700$ cP; e) $v = 2000$ cP.

O difratograma de raios X destes dos nanofios de $LaNiO_3$ tratados ao ar é apresentado na Figura 5, da qual é possível verificar a formação da fase $LaNiO_3$ mas também a presença de fases minoritárias La_2O_3 e NiO . Com o intuito de eliminar as fases adicionais e mudar a oxidação do cátion Ni^{+2} a Ni^{+3} na matriz de $LaNiO_3$, a amostra eletrofiada com $d = 20$ cm, $V = 20$ kV, $v = 700$ cP e $\Phi = 0,7$ mm foi tratada termicamente a $350^\circ C$ durante 3 horas e na sequência a $800^\circ C$ durante 5 horas em atmosfera oxidante (fluxo de O_2). Os resultados da morfologia obtida após tratamento térmico são apresentados na Figura 6-a em conjunto com o histograma da distribuição diametral desta amostra (Figura 6-b). Observa-se que a presença de O_2 durante o tratamento térmico favoreceu o aumento do diâmetro dos fios e sua baixa

homogeneidade dimensional, os quais apresentam em média 324 nm de diâmetro. A Figura 6-c mostra o difratograma de raios X desta amostra, neste é possível verificar a formação da fase $LaNiO_3$ com fases adicionais minoritárias NiO e La_2O_3 , do que se conclui que o uso de atmosfera oxidante durante o tratamento térmico da amostra não contribuiu de maneira significativa para a obtenção da fase monofásica.

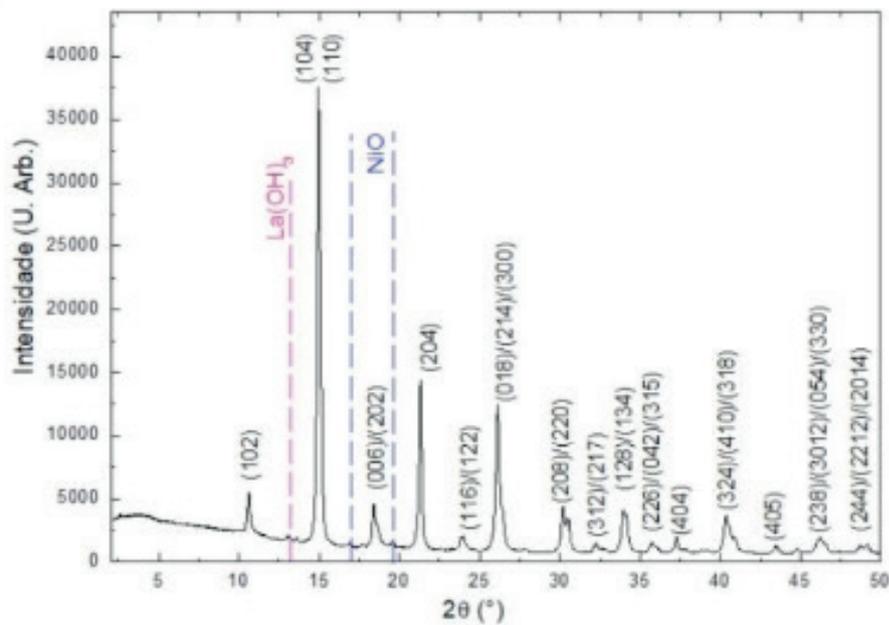


Figura 5 - Difratograma de raios X dos fios de $LaNiO_3$ eletrofiados nas condições: $d = 20$ cm, $V = 20$ kV e $v = 700$ cP, após tratamento térmico $800^\circ\text{C}/5\text{h}$ em atmosfera de O_2 (Radiação $Mo-K\alpha$).

Para os mesmos parâmetros de produção de nanofios, foram obtidas amostras de $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$. Dessa forma, as Figuras 7-a e 7-b correspondem aos fios obtidos com $v = 700$ cP e o histograma de sua distribuição diametral é apresentado na Figura 7-c. Os fios obtidos apresentam-se dispersos e alongados, com distribuição diametral uniforme próxima a 255 nm. O difratograma de raios X dos fios nesta melhor condição é apresentado na Figura 8, na qual verifica-se a presença das reflexões de Bragg da fase desejada e com a presença de picos poucos intensos em 37° e 43° da fase adicional NiO . Novamente, o tratamento térmico sob fluxo de O_2 não favoreceu a formação da fase homogênea e também levou a coalescência dos fios, sendo este tratamento térmico eliminado do processo.

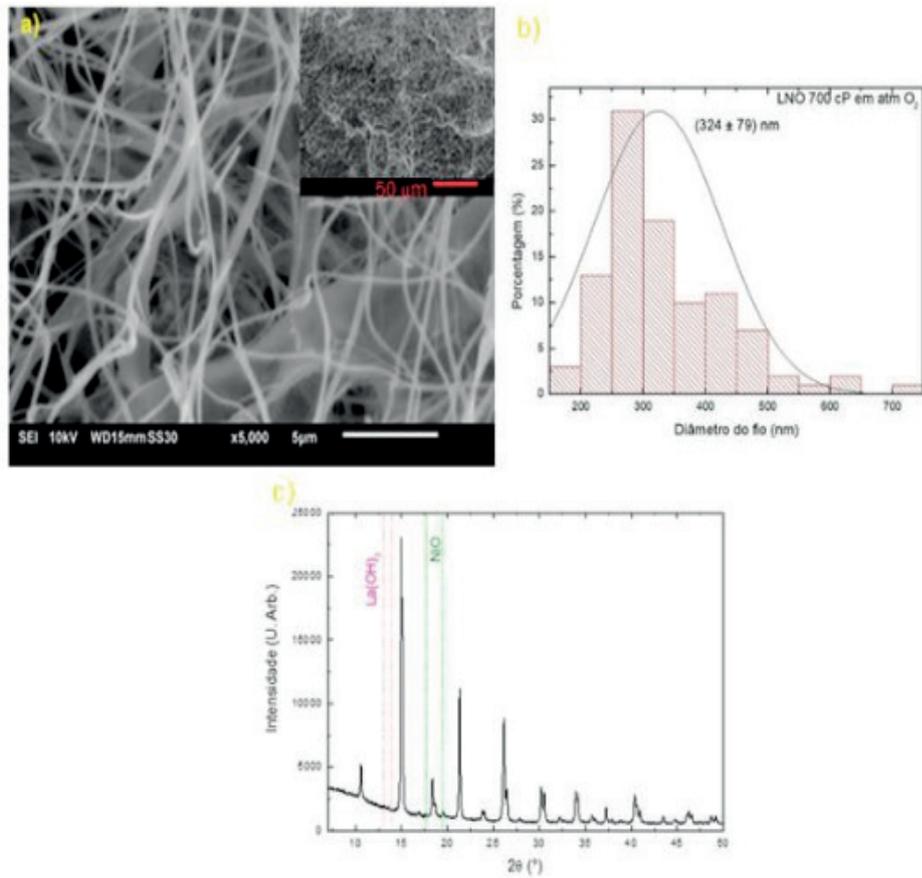


Figura 6 - a) Micrografia Eletrônica de Varredura de $LaNiO_3$ ($d = 20$ cm, $V = 20$ kV, $v = 700$ cP, $(800^\circ\text{C}/5\text{h})$) em O_2 ; b) histograma da distribuição diametral dos fios; c) difratograma de raios X, $\lambda = 0,7093$ Å, $\Delta\theta = 0,015^\circ$

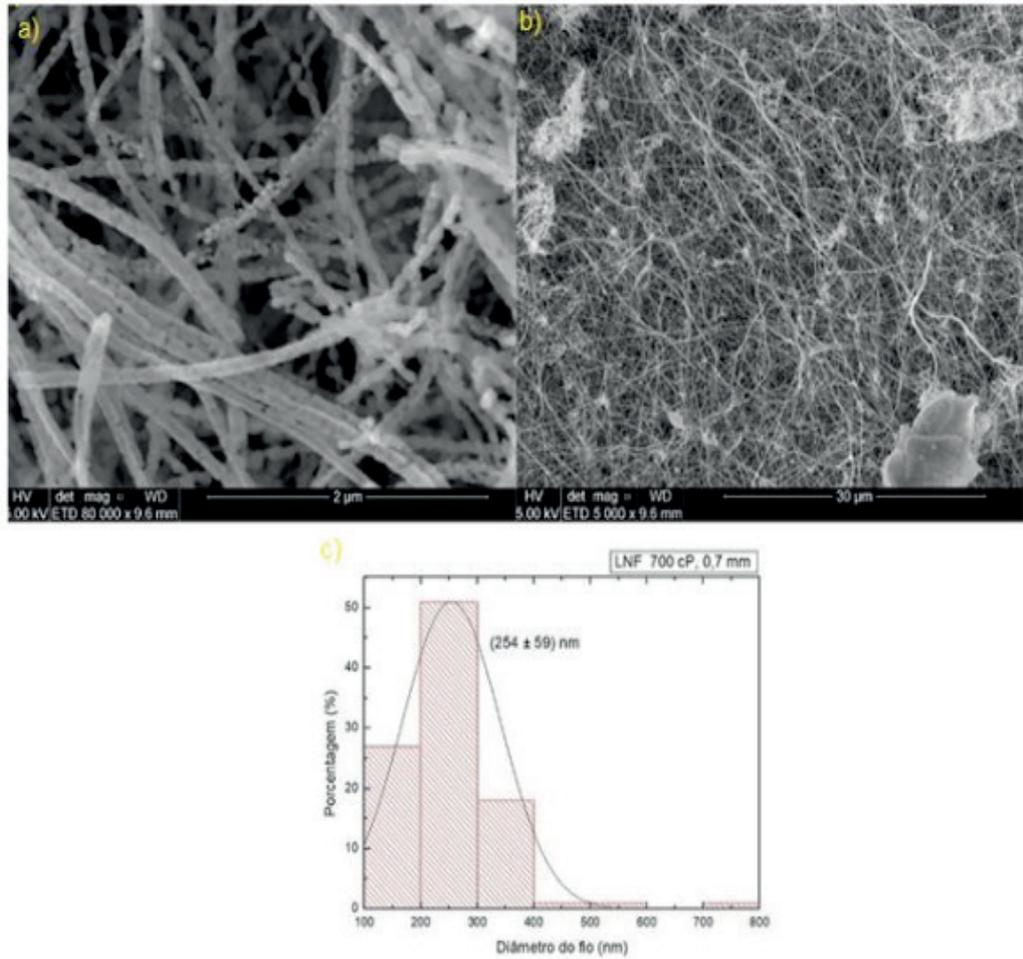


Figura 7 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para composto $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ com $v = 700$ cP, $d = 20$ cm, $V = 20$ kV, tratada a 800°C durante 5 horas ao ar.

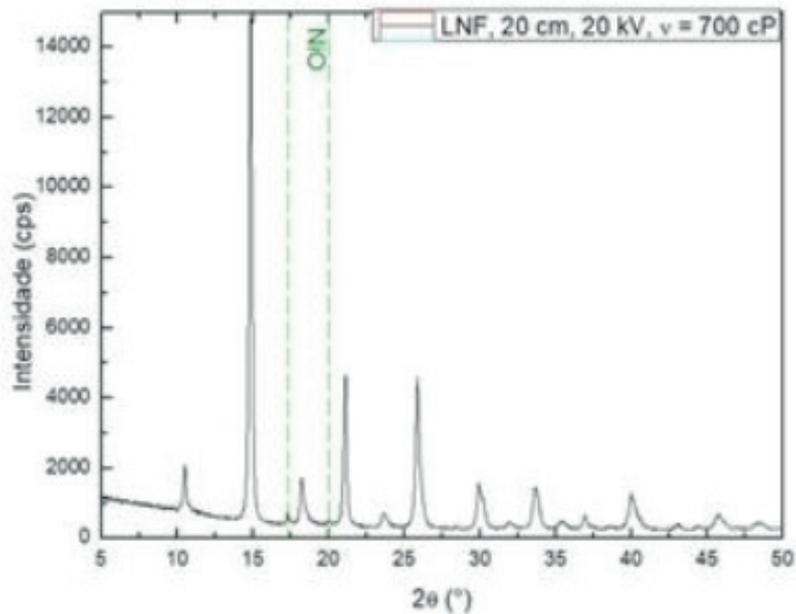


Figura 8- Difratoograma de raios X dos fios de $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ eletrofiados nas condições: $\Phi = 0,7\text{mm}$, $d = 20$ cm, $V = 20$ kV e $v = 700$ cP; $\lambda_{Mo\ K\alpha 1} = 0,7093$ Å, $\Delta\theta = 0,015^\circ$

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas diferentes condições de produção de nanofibras de $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$ e $x = 0,4$). Através dos resultados de difração de raio X verificou-se a formação das fases através de tratamento térmico ao ar durante 5 horas a temperatura de 800 °C. O tratamento térmico para obtenção da fase é corroborado pela análise térmica, que indica o início da cristalização da fase após 650°C.

De forma complementar à difração de raios X, a morfologia dos compostos foi estudada através da obtenção de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura, das quais foi possível avaliar a influência das diferentes condições de eletrofiação na estrutura do material obtido. Verificou-se que para a formação de fios longos e pouco aglomerados, as soluções precursoras devem apresentar viscosidade de 700 cP, a distância entre o anteparo e a agulha deve ser de 20 cm com a aplicação de tensão de 20 kV. Portanto, nestas condições, a técnica de eletrofiação garante reprodutibilidade na elaboração de dimensões nanométricas e pode ser empregada para elaboração destes materiais em larga escala.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M. C.; SOUZA, S. O.; SANTOS, J. C.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, a M. G.; SERGIPE, U. F. De; ELZE, J. R. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO_3 . **Cerâmica**, v. 57, p. 305–309, 2011.
- BISOGLI, V.; CATALANO, S.; GREEN, R. J.; GIBERT, M.; SCHERWITZL, R.; HUANG, Y.; STROCOV, V. N.; ZUBKO, P.; BALANDEH, S.; TRISCONI, J. M.; SAWATZKY, G.; SCHMITT, T. Ground-state oxygen holes and the metal-insulator transition in the negative charge-transfer rare-earth nickelates. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13017>>.
- CHANG, C. L.; HSU, C. S.; HUANG, J. B.; HSU, P. H.; HWANG, B. H. Preparation and characterization of SOFC cathodes made of SSC nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 620, p. 233–239, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.131>>.
- CHENG, J.-G.; ZHOU, J.-S.; GOODENOUGH, J. B.; ALONSO, J. A.; MARTINEZ-LOPE, M. J. Pressure dependence of metal-insulator transition in perovskites RNiO_3 (R = Eu, Y, Lu). **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 82, p. 085107–1, 2010.
- CHIBA, R.; YOSHIMURA, F.; SAKURAI, Y.; SILVA, R. A.; SOARES, C. O.; CARVALHO, M. D.; RANGEL, C. M.; DA SILVA PEREIRA, M. I. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 124, n. 3, p. 281–288, 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10008-013-2330-x>>.
- DEMAZEAU, G.; MARBEUF, A.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, P. Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la perovskite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 582–589, nov. 1971. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459671901058>>.
- DUARTE, E. a; RUDAWSKI, N. G.; QUINTERO, P. a; MEISEL, M. W.; NINO, J. C. Electrospinning of superconducting YBCO nanowires. **Superconductor Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 015006, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-2048/28/i=1/a=015006?key=crossref.7efd98a13c956dfc40e9474f65edf1bd>>.
- GARCIA-MUNOZ, J. L. .; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. .; LACORRE, P.; TORRANCE, J. B. Neutron-diffraction study of RNiO_3 (R=La,Pr,Nd,Sm): Electronically induced structural changes across the

metal-insulator transition. **Physical Review B**, v. 46, n. 8, p. 4414–4425, 1992.

JIA, Y. T.; GONG, J.; GU, X. H.; KIM, H. Y.; DONG, J.; SHEN, X. Y. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 403–409, 2007.

KOPP ALVES, A.; BERGMANN, C. P.; BERUTTI, F. A. **Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

LACORRE, P.; PANNETIER, J.; NAZZAL, S. A. I.; WANG, P. W. W.; HUANG, T. C. C.; TORRANCE, J. B.; PANNETIER, J.; NAZZAL, A. I.; WANG, P. W. W.; HUANG, T. C. C. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Metallic PrNiO₃: Comparison with NdNiO₃ and Semiconducting SmNiO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 91, p. 225–237, 1991.

LARSEN, G.; VELARDE-ORTIZ, R.; MINCHOW, K.; BARRERO, A.; LOSCERTALES, I. G. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameters in the submicrometer and micrometer range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 5, p. 1154–1155, 2003.

MEDARDE, M. L. Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth) Structural, magnetic and electronic properties of RNiO₃ perovskites (R = rare earth). **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 9, n. 997, p. 1679–1707, 1997.

MIDDEY, S.; CHAKHALIAN, J.; MAHADEVAN, P.; FREELAND, J. W.; MILLIS, A. J.; SARMA, D. D. Physics of Ultrathin Films and Heterostructures of Rare-Earth Nickelates. **Annual Review of Materials Research**, v. 46, n. 1, p. 305–334, jul. 2016. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-matsci-070115-032057>>.

SIGMUND, W.; YUH, J.; PARK, H.; MANEERATANA, V.; PYRGIOTAKIS, G.; DAGA, A.; TAYLOR, J.; NINO, J. C. Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 395–407, 2006.

ZHANG, J. Y.; KIM, H.; MIKHEEV, E.; HAUSER, A. J.; STEMMER, S. Key role of lattice symmetry in the metal-insulator transition of NdNiO₃ films. **Nature Publishing Group**, n. November 2015, p. 1–7, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep23652>>.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Eduardo Felipe De Carli

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: eduardo.decarli@hotmail.com

Eliane Kujat Fischer

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

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

Natali Amarante da Cruz

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

Naviraí – MS. E-mail: nataliamarante19@gmail.com

Alberto Adriano Cavalheiro

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul,
CDTEQ.

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

RESUMO: A fotocatalise heterogênea é um processo avançado de oxidação baseado em semicondutores irradiados com luz ultravioleta de baixa energia capaz de produzir espécies radicais oxidantes no meio aquoso a ser tratado. O dióxido de titânio é o semicondutor mais usado para este propósito, mas a eficiência fotocatalítica depende fundamentalmente da estrutura cristalina predominante. Neste

trabalho, investigou-se a modificação deste material com um par de dopantes que combinasse raios iônicos e estados de oxidação buscando estabilizar a fase anatase durante seu processo de cristalização por tratamento térmico e também evitando a criação de centros estáveis de cargas positivas ou negativas que atuassem como aprisionadores de cargas e compromettesse a eficiência fotocatalítica. Utilizando o método Sol-Gel de síntese, foram obtidos amostras de semicondutores de dióxido de titânio não modificado e contendo 5 mol% do par equimolar de dopantes escândio (III) e fósforo (V). Os xerogéis obtidos foram tratados de 500 a 800 °C por 2 horas e caracterizados por diversas técnicas, demonstrando que o par de dopantes estabiliza a fase anatase e impede a transição para fase rutilo acima de 600 °C, como ocorre com o material não modificado. Como consequência, o material modificado tratado em qualquer temperatura apresentou eficiência fotocatalítica superior ao material não modificado, uma diferença que se torna mais significativa quanto maior a temperatura de tratamento térmico.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise; Sol-Gel, Fase Anatase, Fosfato metálico.

INSERTION OF SCANDIUM AND PHOSPHOR IN THE TITANIUM DIOXIDE SEMICONDUCTOR FOR PHOTOCATALYSIS APPLICATION

ABSTRACT: Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidation process based on low energy ultraviolet light irradiated semiconductors capable of producing oxidizing radical species in the aqueous medium to be treated. Titanium dioxide is the most commonly used semiconductor for this purpose, but photocatalytic efficiency depends fundamentally on the predominant crystal structure. In this work, it was investigated the modification of this material with a pair of dopants that combines ionic radii and oxidation states, seeking to stabilize the anatase phase during its heat treatment for crystallization process and also preventing the dopants to create stable centers of positive or negative charges that act as charge trappers and compromised photocatalytic efficiency. Using the Sol-Gel synthesis method, unmodified and modified titanium dioxide semiconductor containing 5 mol% of equimolar dopants pair scandium (III) and phosphorus (V) were treated from 500 to 800 °C for 2 hours. Using several characterization techniques, it was demonstrated that the presence of the doping pair leads to the stabilization of the anatase phase, preventing the transition to rutile phase above 600 °C, as occurs with the unmodified material. As a consequence, the modified material treated at any temperature showed photocatalytic efficiency higher than the unmodified material, a difference that becomes more significant the higher the heat treatment temperature.

KEYWORDS: Photocatalysis, Sol-Gel, Anatase phase, metallic phosphate.

1 | INTRODUÇÃO

As alterações antrópicas acumuladas ao longo do desenvolvimento humano afetaram as reservas de água potável em proporção direta ao crescimento populacional como consequência do aumento do consumo direto e indireto e o comprometimento dos mananciais pelo descarte de poluentes. Nas décadas mais recentes, um tipo específico de poluente altamente danoso ao meio ambiente vem se tornando cada vez mais frequente nos mananciais hídricos, pois possui alta toxicidade em níveis baixíssimos de concentração, persistência no meio aquático e efeito biocumulativo. Este tipo poluente, denominado micropoluentes orgânicos, se origina de fármacos, corantes e hormônios, não sendo degradados por tratamentos convencionais de água. Isto demanda novos processos, como a fotocatalise (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; STACKELBERG et al., 2007; SHANNON et al., 2008).

A fotocatalise heterogênea depende da eficiência fotônica do semiconductor, o qual deve reunir determinadas características para que haja formação do par elétron-buraco e sua transferência para o meio reacional. O semiconductor será fotocataliticamente ativo se o tempo de existência do par elétron-buraco gerado em sua excitação luminosa for suficiente longo para que migre para superfície da partícula e gere reações de oxidação e redução no meio aquoso a ser tratado. Os buracos são hábeis para oxidar o íon hidroxila da autoprotólise da água e gerar o radical hidroxila:

$\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$. Por outro lado, o elétron foto gerado é capaz de reduzir o oxigênio molecular e formar o radical superóxido: $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$. Estes radicais são as espécies que efetivamente oxidam as espécies orgânicas do meio a ser tratado e se aniquilam caso não haja mais matéria orgânica a ser oxidada: $\cdot\text{O}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$, o que faz com que este processo seja considerado limpo e seguro, pois não gera resíduos químicos ou radioativos (LIU et al., 2016; SETVIN et al., 2016).

A principal característica do material semiconductor para aplicação em fotocatalise é possuir energia de bandgap na faixa de comprimento de onda da luz ultravioleta, seja atóxico e quimicamente estável em ampla faixa de pH. O dióxido de titânio TiO_2 possui estas características, com energia de bandgap entre 3,0 e 3,2 eV, o que corresponde ao intervalo de comprimento de onda de 410 a 385 nm. Mas, apenas uma de suas fases estáveis em condições ambientes, denominada de anatase, de simetria tetragonal I41/ amd possui eficiência fotocatalítica. Durante a síntese, ela pode se converter em fase rutilo também tetragonal, mas de simetria P42/mnm, ganhando densidade (SELLONI, 2008; JCPDS; 2003; GUO et al., 2013).

Durante o tratamento térmico da fase anatase ocorre eliminação dos grupos hidroxilas de superfície acima de 350 °C, gerando um semiconductor intrínseco do tipo N devido às vacâncias de oxigênio, o que favorece a redução do oxigênio molecular e a eficiência passa a ser dependente da oxigenação do meio a ser tratado. A dopagem com não metais, como o nitreto N-3 substituindo o íon óxido O_{-2} , por exemplo, visa acentuar esta característica. Mas, para baixa oxigenação do meio, materiais com baixa concentração de vacâncias de oxigênio apresentam melhores resultados, pois permite que os buracos positivos se desloquem para a superfície das partículas e forme radical hidroxila (BATZILL et al., 2006; CAVALHEIRO et al., 2007; DOZZI & SELLI, 2013; SCHNEIDER et al., 2014; AL-DOKHEILY, 2014). A dopagem com cátions de metais de transição com estado de oxidação menor que o titânio IV, como Fe(III), Cr(III), Co(II) e outros, é investigada para este propósito, criando centros de carga positiva que favorecem a oxidação do íon hidroxila, mas a eficiência fotocatalítica passa a depender do pH do meio a ser tratado (KANG & ZHANG, 2006; CAVALHEIRO et al., 2008; LOPES et al., 2014; SMIRNOVA et al., 2017).

Em qualquer dos casos, o processo fotocatalítico possui uma taxa de degradação inicial alta, mas decresce na medida em que o oxigênio dissolvido e o pH diminuem. Por isso, foi proposta neste trabalho a inserção de um par de dopantes que impeça a formação de centros estáveis de cargas e o uso de fósforo +5 na forma de fosfato PO_4^{3-} e do escândio III parece ser o par mais promissor, pois são estáveis termicamente e possuem raios iônicos cuja média é compatível com o raio iônico do cátion de titânio IV (61 pm). Se o par de dopantes for usado em razão equimolar de fósforo (V) (38 pm) e escândio (III) (75 pm), a média será de 57 pm, evitando grandes distorções e a segregação dos dopantes (SHANNON, 1976; ZHANG, 2013; SUTISNA et al., 2017).

O escândio tem a vantagem de não possuir outro cátion estável além da forma trivalente, o que poderia estabilizar as vacâncias de oxigênio por equilíbrio entre pares

redoxes do elemento modificador ou permitir a alteração do estado de oxidação do par dopante de fósforo (V). Além disso, como este par de dopantes na forma isolada forma fosfato de escândio ScPO₄ de estrutura tetragonal I41/amd, similar a da fase anatase, sua presença tende a estabilizar a estrutura e impedir sua segregação (JCPDS; 2003).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os materiais foram sintetizados pelo Método Sol-Gel, que envolve a fixação espacial dos elementos constituintes na estrutura gelificada, conferindo homogeneidade química ao material final. Além disso, a maior parte dos resíduos de síntese é eliminada em baixa temperatura, dando origem a fase anatase de baixa cristalinidade, que pode ser cristalizada com tratamentos térmicos até 600 °C (HIRATSUKA et al., 1995; HUANG et al., 2001; LIDE, 2007; NADZIRAH et al., 2015).

Foram preparadas duas composições, a Amostra Branco de TiO₂ (ABT) sem modificadores e a amostra modificada com 5 mol% do de escândio (III) e fósforo (V), de composição (Sc-P)_{0,05}Ti_{0,95}O₂ (SP). Em ambas as composições, o complexo de acetato de titânio foi obtido adicionando-se tetraisopropóxido de titânio IV 97% (P.A., Aldrich) em ácido acético glacial (P.A., Dinâmica) com razão molar metal : ligante de 1 : 4. Após o resfriamento, a solução foi diluída a 50 % com etanol (P.A., Dinâmica) e agitada por 1 hora antes da hidrólise.

Em paralelo, duas soluções aquosas foram preparadas para promover a hidrólise ácida em cada composição. Para a amostra ABT, adicionou-se ácido nítrico 65 % (P. A., Vetec) até que o pH se reduzisse para 3,0 em um volume de água destilada calculada para constituir 10 mols de H₂O para cada mol de cátion Ti⁺⁴ presente no sistema. Para a amostra dopada SP, a quantidade calculada de óxido de escândio (III) (P.A., Aldrich) foi previamente dissolvida em ácido nítrico concentrado e acrescido de água destilada na mesma quantidade da amostra ABT e depois de ácido fosfórico (P.A., Vetec) na estequiometria desejada, resultando em um pH de 3,0, como na amostra ABT. Em ambos os casos, às soluções aquosas acidificadas foram adicionadas ao complexo de acetato de titânio mediante agitação, permanecendo em homogeneização por 1 hora antes da gelificação em repouso por 24 horas.

Os géis obtidos foram então levados à estufa a 100 °C por 24 horas para remoção dos voláteis e triturados em almofariz de porcelana. Depois desta etapa, foram retiradas pequenas alíquotas de cada um dos xerogéis para análise térmica em um equipamento TA Instruments, com o módulo TGA-Q50, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 60 mL min⁻¹. O restante dos xerogéis foi dividido em quatro partes iguais e levados a etapa de tratamento térmico por tempos de 2 horas nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C, cujas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier em um equipamento BRUKER, modelo VERTEX 70, com detector DLaTGS e também por espectroscopia Raman, em um equipamento B&W Tek Inc., modelo

BWN-532-50E, com laser de 532 nm com potência de 80 mW.

Os testes fotocatalíticos foram realizados a partir de suspensões dos materiais ($0,15 \text{ g L}^{-1}$) para um volume de 300 mL de solução de Azul de Metileno $0,05 \text{ g L}^{-1}$ e comparados à fotólise. Os testes foram executados durante 4 horas com incidência de luz ultravioleta proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. Alíquotas da solução foram analisadas em um espectrômetro UV-Vis Varian, modelo Cary 50 UV-Vis e a porcentagem de fotodegradação %FD calculada pela equação $\%FD = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0$, considerando a absorbância em 665 nm proporcional à concentração ($A \propto C$) de acordo com a Lei de Lambert-Beer, onde C_0 é a concentração inicial e C_t é a concentração no tempo t (SKOOG, et al., 2009).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são mostradas as curvas de análises térmicas (TG/DTG) com quatro perdas de massa. A primeira perda de massa (perda I) ocorre com pico em torno de 40°C , o que indica que o principal componente perdido é o etanol solvente remanescente. Mas esta perda se estende até pouco acima de 120°C , indicando a perda de excesso umidade, que parece ser maior para a amostra dopada. A amostra ABT apresenta uma perda total nesta etapa de 6,0 % (Fig. 1.a) contra uma perda total de 8,5 % da amostra SP (Fig. 1.b). Este resultado pode estar associado à maior umidade residual associada aos íons escândio (III) e fosfato (IONASHIRO & GIOLITO, 1980; LIDE, 2007).

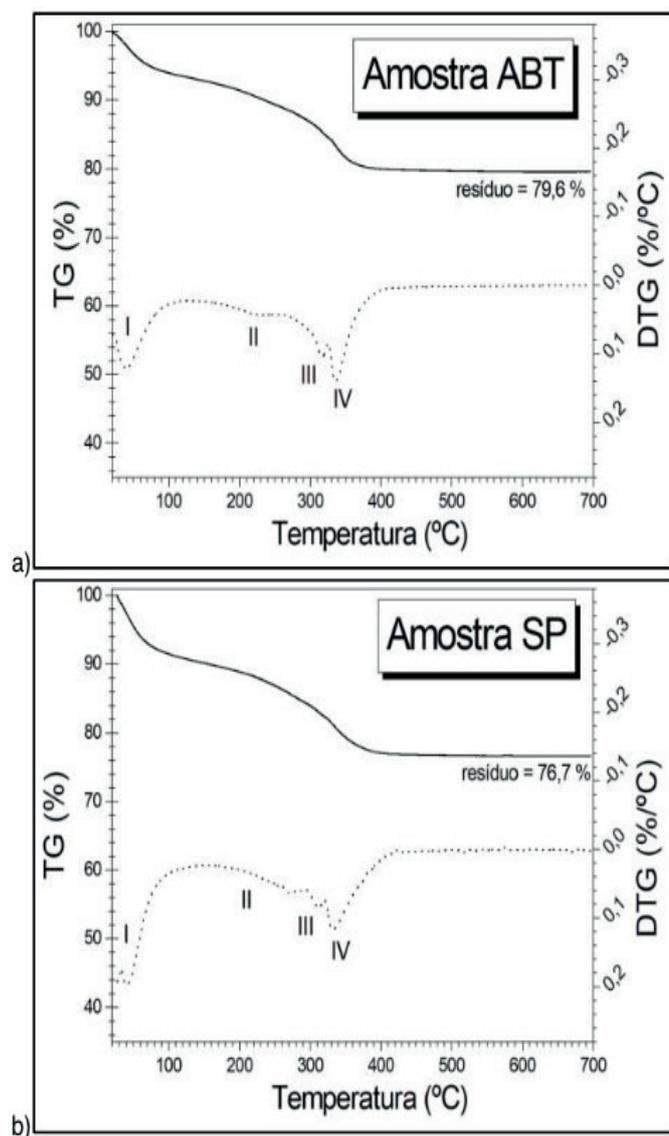


Figura 1. Curvas de análise térmica dos xerogéis das amostras: a) ABT e b) SP.

A segunda e a terceira perdas de massa são similares para ambas às amostras, apresentando perdas de 4,6 % e 4,8 % em cada uma destas etapas, respectivamente. A perda II ocorre até 230 °C para amostra ABT e até 280 °C para a amostra SP, enquanto a perda III ocorre em 310 °C para ambas as amostras e ambas estão associadas à perda de água presente nos poros dos xerogéis apresentando diferenças morfológicas que justificam estas diferenças de temperatura nas perdas de massa.

A quarta perda ocorre até 450 °C em 330 °C e é maior para a amostra SP (5,2 %) do que para a amostra ABT (4,8%). A curva DTG mostra que o final desta perda é mais alongado na amostra SP, refletindo maior dificuldade de eliminação de resíduos orgânicos. A perda cinética de 450 °C até 700 °C é de 0,2 % para ambas as amostras, o que representa uma diferença de 2,9% de resíduo final entre elas, como observado nos gráficos.

Na Figura 2 são observados os espectros na região do infravermelho médio para ambas as amostras calcinadas de 500 a 800 °C por 2 horas. É possível observar que em nenhum dos espectros há bandas proeminentes entre 3500 e 3000 cm^{-1} , associadas

ao estiramento O-H da molécula de água ou grupo hidroxila, nem bandas de absorção associadas a grupos orgânicos ou carbonatos, principalmente entre 1650 e 1400 cm^{-1} (SMITH, 1999; BARBOSA, 2007). Estes resultados mostram que as amostras foram cristalizadas na forma de solução sólida a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$ e são coerentes com os dados de análise térmica, com apenas um resíduo de 0,2 % eliminado acima desta temperatura.

A banda de absorção em torno de 1.050 cm^{-1} associada à deformação do grupo Ti-O-Ti no dióxido de titânio mostra-se mais intensa na amostra SP (Fig. 2.b) para qualquer temperatura, revelando o ganho de alguma liberdade estrutural, o que é coerente com os 4 pm de relaxamento provocado pela substituição do par de dopantes com média de raio iônico de 57 pm no lugar do cátion de titânio de 61 pm.

A banda de vibração de rede cristalina de óxidos em torno de 450 cm^{-1} é ligeiramente mais estreita para a amostra SP em todas as temperaturas. Para a amostra ABT (Fig. 2.a), a partir de 700 $^{\circ}\text{C}$, esta banda apresenta um desmembramento, originando uma nova banda em 520 cm^{-1} , a qual pode ser associada à vibração de rede de óxidos da fase rutilo.

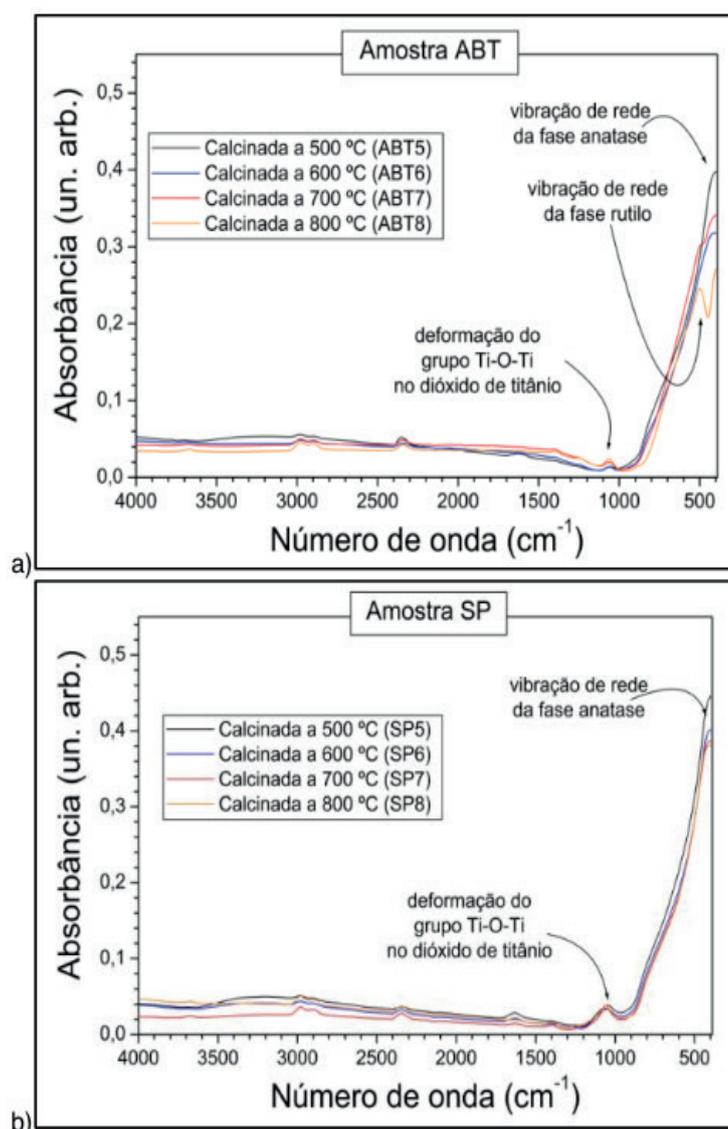


Figura 2. Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de dióxido de titânio: a)

A espectroscopia Raman permite revelar alterações da simetria local nos octaedros TiO_6 , que possui um orbital de maior energia T_{1u} inativo, três modos ativos associados aos orbitais E_g em 170 cm^{-1} , 210 cm^{-1} e 640 cm^{-1} , e dois modos ativos associados aos orbitais B_{1g} , em 400 cm^{-1} e 520 cm^{-1} , sendo este último sobreposto ao modo ativo associado ao orbital A_{1g} (ZHANG et al., 2006).

Na Figura 3 são mostrados os espectros para ambas as amostras e o efeito do par de dopantes ao longo da temperatura de 500 a 800 °C. Observando o conjunto de bandas entre as duas composições se observa que o par de dopantes escândio-fosfato (amostra SP) (Fig. 3.b) é capaz de ordenar continuamente os octaedros TiO_2 da fase anatase ao longo da temperatura de tratamento térmico, apresentando a banda E_g em 170 cm^{-1} cada vez mais definida e intensa até 800 °C.

As bandas associadas aos modos mais energéticos possuem intensidades proporcionalmente menores do que a banda E_g de menor energia em 170 cm^{-1} , mas à medida que a temperatura de tratamento térmico se eleva, estes modos mais energéticos sofrem um aumento nas intensidades proporcionalmente maior, indicando aumento do ordenamento da fase anatase.

Nas duas amostras, o ordenamento estrutural da fase anatase aumenta de 500 para 600 °C, mesmo que a amostra não modificada ABT (Fig. 3.a) seja mais cristalina (maiores intensidades das bandas). Com a elevação da temperatura de tratamento térmico de 600 para 700 °C, ambas as amostras apresentam pequeno aumento de intensidade para as bandas de maior energia, mas não para a banda de menor energia E_g em 170 cm^{-1} . Este efeito está relacionado ao mecanismo de transição de fases anatase-rutilo, que envolve quebra e reconstrução das ligações Ti-O-Ti (ZALESKA, 2008).

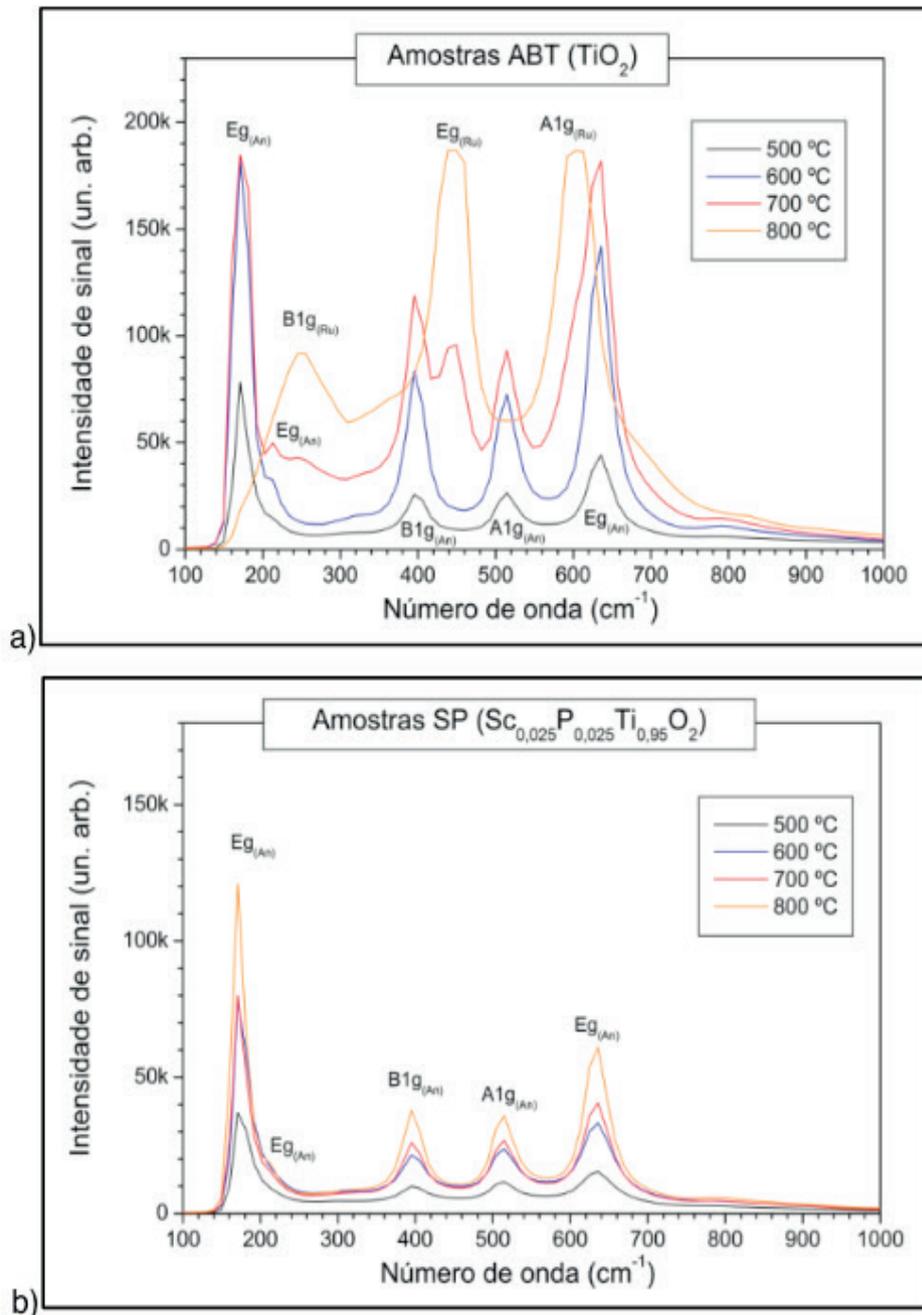


Figura 3. Espectros Raman para as amostras de dióxido de titânio: a) ABT e b) SP.

Na temperatura de 800 °C, a amostra ABT se cristaliza como fase rutilo, enquanto a amostra SP se recristaliza como fase anatase sob o efeito dos dopantes, que impede a transição de fases. Este efeito do par de dopantes está relacionado à impossibilidade de que todos os cátions possam ser posicionados no mesmo plano, característico da fase rutilo, o que não é possível quando há cátions substituintes ao titânio diferindo em estado de oxidação e raio iônico.

Todas as amostras foram testadas como fotocatalisadores para a degradação do corante Azul de Metileno e os resultados comparados com o processo fotolítico, tomando os valores de máxima absorvância para o Azul de Metileno em 665 nm, como mostrado na Figura 4.

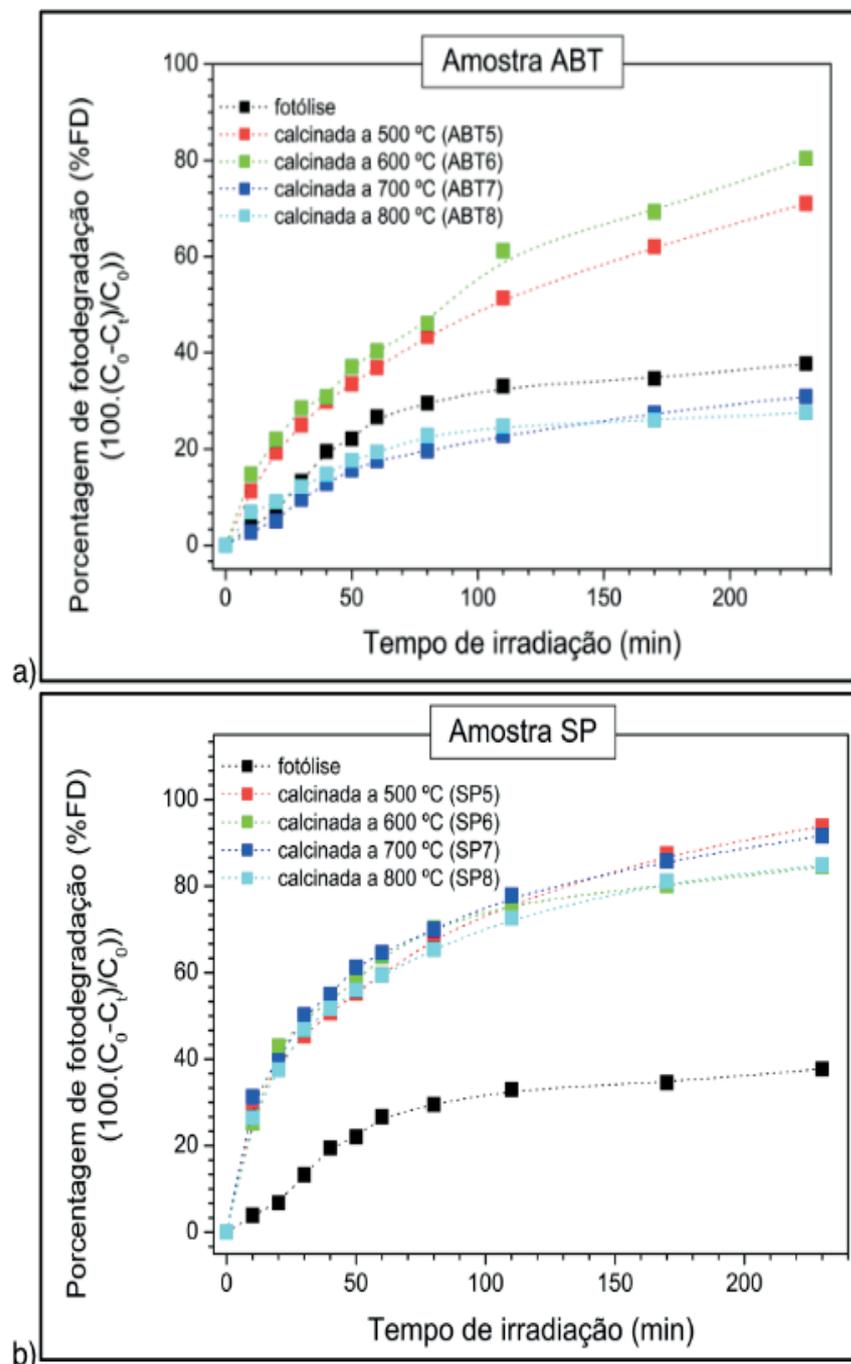


Figura 4. Porcentagem de fotodegradação do Azul de Metileno submetido à Fotocatálise comparativa a Fotólise para as amostras de dióxido de titânio: a) ABT e b) SP.

É possível observar as curvas de porcentagem de fotodegradação para as amostras ABT (Figura 4.a) e as amostras SP (Figura 4.b), ambas comparadas à fotólise. A eficiência fotocatalítica só é considerada quando apresenta fotodegradação superior a fotólise, e este não é o caso para as amostras ABT tratadas a 700 e 800 °C, devido à predominância de fase rutilo e perda de área específica do pó calcinado em temperaturas maiores.

As amostras ABT com fase única anatase obtidas a 500 e 600 °C possuem eficiência fotocatalítica, mas em grau maior para a amostra tratada a 600 °C, que chega ao patamar de 80 % depois de 4 horas de fotodegradação, mostrando que a cristalinidade da fase anatase tem mais efeito do que a perda de área específica do

pó. Este mesmo efeito é observado nas amostras SP, mas como não há fase rutilo em nenhuma delas, somente a cristalinidade e área específica afetam a porcentagem de fotodegradação, mas todas as amostras apresentam um valor final superior a 80 % depois de 4 horas de processo, chegando a 90 % para as amostras tratadas a 500 e 700 °C.

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível observar a influência do processo de cristalização da fase anatase e sua transição para a fase rutilo com o uso da espectroscopia de absorção no infravermelho e espalhamento Raman e como a inserção do par de dopantes escândio (III) e fósforo (V) torna a fase anatase estável até altas temperaturas de tratamento térmico. Foi possível também fazer correlações entre a eficiência fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno e a presença da fase única anatase e sua cristalinidade, demonstrando que a eficiência fotocatalítica é dependente da predominância da fase anatase livre de defeitos estruturais aprisionadores de cargas.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNDECT-MS, CNPq, CAPES, FINEP e PIBAP/UEMS pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

AL-DOKHEILY, M. E. **Structure and Band Gap Energies of Nano Titanium Dioxide Doped With the Fifth Group Elements**. Chemical and Process Engineering Research. V. 25, p. 67-75, 2014.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa: UFV, 189p, 2007.

BATZILL, M.; MORALES, E. H.; DIEBOLD, U. **Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase**. Physical Review Letters. V. 96, n. 026103, 2006.

CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. **Photocatalytic Decomposition of Diclofenac Potassium using Silver-Modified TiO₂ thin Films**. Thin Solids Films. V. 516, n. 18, p. 6240-6244, 2007.

CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P.S.; FLORENTINO, A. O. **Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films**. Journal of Materials Science. V. 43, p. 602-608, 2008.

DOZZI, M. V.; SELLI, E. **Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity**. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry. C 14, p. 13-28, 2013.

GUO D., ITO A., GOTO T., TU R., WANG C., SHEN Q., ZHANG L. **Preparation of Rutile TiO₂ Thin Films by Laser Chemical Vapor Deposition Method**. Journal of Advanced Ceramics. V. 2, n. 2; p. 162-166, 2013.

- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química**. Química Nova. V.18, n.2, p.171-180, 1995.
- HUANG, W.; WANG, F.; WANG, W. **Fabrication Of TiO₂ Colloidal Crystal Films And Characterization Of Their Photocatalytic Properties**. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. V. 3, p. 265-271, 2011.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica. v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data**. Pennsylvania, Powder Diffraction File 2003.
- KANG Y. S., ZHANG D. R. **Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Doped With Sc³⁺ Ions**. International Journal of Nanoscience. V. 5, n. 2 e 3, p. 351-357, 2006.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th ed., Taylor and Francis, 2007.
- LIU, X.; DONG, G.; LI, S.; LU, G.; BI, Y. **Direct Observation of Charge Separation on Anatase TiO₂ Crystals with Selectively Etched {001} Facets**. Journal of the American Chemical Society. V. 138, n. 9, p. 2917-2920, 2016.
- 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. 798-799, p. 211-216, 2014.
- NADZIRAH, S.; FOO, K. H.; HASHIM, U. **Morphological Reaction on the Different Stabilizers of Titanium Dioxide Nanoparticles**. International Journal of Electrochemical Science. V. 10, p. 5498-5512, 2015.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**. Química Nova. V. 21, n.1, p.69-72, 1998.
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. **Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials**. Chemical Review. V. 19, p. 9919-9986, 2014.
- SELLONI, A. **Crystal growth: Anatase shows its reactive side**. Nature Materials. V. 7, n.8, p. 613-615, 2008.
- SETVIN, M.; ASCHAUER, U.; HULVA, J.; SIMSCHITZ, T.; DANIEL, B.; SCHMID, M.; SELLONI, A.; DIEBOLD, U. **Following the Reduction of Oxygen on TiO₂ Anatase (101) Step by Step**. Journal of the American Chemical Society. V. 138, n. 30, p. 9565-9571, 2016.
- SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARINÁS, B. J.; MAYES, A. M. **Science and technology for water purification in the coming decades**. Nature. V. 452, p. 301-310, 2008.
- SHANNON, R. D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**. Acta Crystallographica Section A. V. A32, p. 751-767, 1976.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman.1056p, 2009.
- SMIRNOVA N., PETRIK I., VOROBETS V., KOLBASOV G., EREMENKO A. **Sol-gel Synthesis,**

Photo- and Electrocatalytic Properties of Mesoporous TiO₂ Modified with Transition Metal Ions. Nanoscale Research Letters. V. 12, n. 239, 2017.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach.** New York: CRC Press. 200p, 1999.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, L. **Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds.** Science of The Total Environment. V. 377. N. 2-3, p. 255-272, 2007.

SUTISNA; ROKHMAT, M.; WIBOWO, E.; KHAIRURRIJAL; ABDULLAH, M. **Prototype of a flat-panel photoreactor using TiO₂ nanoparticles coated on transparent granules for the degradation of Methylene Blue under solar illumination.** Sustainable Environment Research. V. 27, n. 4, p. 172-180, 2017.

ZALESKA A. **Doped-TiO₂: a review.** Recent Patents on Engineering. V. 2, n. 3, p. 157-164. 2008.

ZHANG, D. **Removal of Cationic Rhodamine-B Dye Using Nano-Titania with Anatase Crystalline Structure and Kinetic Analysis of the Photocatalytic Reaction.** Russian Journal of Physical Chemistry A. V. 87, n. 1, p.129-136, 2013.

ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. **UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk.** The Journal of Physical Chemistry B. V. 110, p. 927-935, 2006.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Lucas Martins Miranda de Almeida

Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec – SP), Departamento de Sistemas Eletrônicos (DSE).

São Paulo – SP

Alexandre da Silva Nascimento

Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec – SP), Departamento de Sistemas Eletrônicos (DSE).

São Paulo – SP

Richard Alexandrino de Macedo

Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec – SP), Departamento de Sistemas Eletrônicos (DSE).

São Paulo – SP

Angélica dos Anjos Ayala

Faculdade de Tecnologia de São Paulo (Fatec – SP), Departamento de Sistemas Eletrônicos (DSE).

São Paulo – SP

RESUMO: Este trabalho apresenta o projeto e a simulação de indutores dedicados a aplicações de Rádio Frequência (RF), externos ao substrato ativo do circuito integrado. Os indutores são projetados em um substrato com características eletromagnéticas diferentes do substrato onde os dispositivos ativos são

projetados. O principal objetivo é aumentar o desempenho dos indutores, representado pelo Fator de Qualidade (Q). Além disso, os indutores externos ajudam a melhor utilizar a área no substrato ativo, pois os indutores ocupam grandes áreas.

PALAVRAS-CHAVE: Indutores Internos, Rádio Frequência, Fator de Qualidade

EXTERNAL RF INDUCTORS WITH HIGH QUALITY FACTORS USING GOLD, SU8 AND ALUMINA

ABSTRACT: This work presents the design and simulation of external inductors for RF applications. These inductors are outside the active substrate of an integrated circuit. The inductors have been designed on a substrate with different electromagnetics characteristics in relation to the substrate that are the active devices. The principal goal is increase the inductors performance, represented by the Factor Quality. Furthermore, external inductors help to save the area of the active substrate, because inductors occupy a large area.

KEYWORDS: External Inductors, Radio Frequency, Quality Factor.

1 | INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos estão cada vez mais conectados em uma rede, cada vez mais

utilizados e controlados remotamente, e isso aumenta com a vinda da Internet das Coisas. Para esses dispositivos serem conectados a alguma rede, é necessário que eles utilizem algum meio de comunicação com ela. Como a tendência é de que não haja excesso de cabos e fios físicos, a utilização de tecnologias sem fio (as famosas redes *wireless*) estão cada vez mais sendo estudadas e aplicadas. Mas para organizar esses tipos de comunicação, o IEEE (Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos), os separou e criou protocolos para cada um deles. Dois dos tipos de comunicação que vem sendo amplamente utilizados são o Bluetooth e o Wi-Fi, onde o primeiro opera em frequência central de 2,45 GHz e o segundo pode operar em 2,4 GHz e 5 GHz.

Para projetar circuitos integrados de rádio frequência, o caso do Bluetooth e do Wi-Fi, componentes eletrônicos reativos (aqueles que sua impedância é dependente da frequência) são requeridos, justamente por ter essa mudança de comportamento atrelado à variação da frequência. Esses componentes reativos são basicamente dois, os capacitores com sua reatância sendo X_C e os indutores de reatância X_L . Porém, os valores de capacitância e de indutância desses componentes são dependentes de sua geometria, o que faz com que eles ocupem áreas grandes dependendo da frequência a ser utilizada, principalmente os indutores.

$$X_C = -\frac{1}{j\omega C}; X_L = j\omega L$$

Onde,

- C é a capacitância em Faraday;
- ω é a velocidade angular, que pode ser traduzida como frequência ($\omega = 2\pi \cdot f$), onde f é a frequência em Hertz;
- L é a indutância em Henry;
- j é o que indica que essa reatância é uma componente imaginária.

Contudo, foram estudadas maneiras para diminuir a área ocupada pelos indutores em uma pastilha de circuito integrado, e também maneiras de aumentar a performance deste componente, já que em circuitos integrados foi observado que os efeitos que degradam o seu funcionamento estão bem presentes.

O fator que retrata a performance do indutor, é o fator de qualidade (Q). Nele, se apresenta a relação entre sua componente puramente reativa, ou seja, imaginária (Im), e sua componente resistiva, que indica que há um efeito parasitário de resistência, ou seja, uma componente real (R). Em um indutor, quanto menor é a sua componente real, ou resistiva, maior é o seu Q , que, portanto, pode ser traduzido como um parâmetro de idealidade do componente.

Os efeitos que degradam o funcionamento do indutor são: efeito pelicular, efeito de proximidade e correntes de Eddy. O primeiro indica que ao aplicar uma frequência

consideravelmente alta em um fio condutor, o campo elétrico irá fazer com que a corrente flua apenas nas extremidades deste fio, aumentando, então, sua resistência. O efeito de proximidade ocorre quando dois fios que conduzem uma certa corrente elétrica, induz campo eletromagnético que faz com que os elétrons fluam pela extremidade oposta do fio, aumentando, também, sua resistência, a Figura 1 ilustra estes dois efeitos.

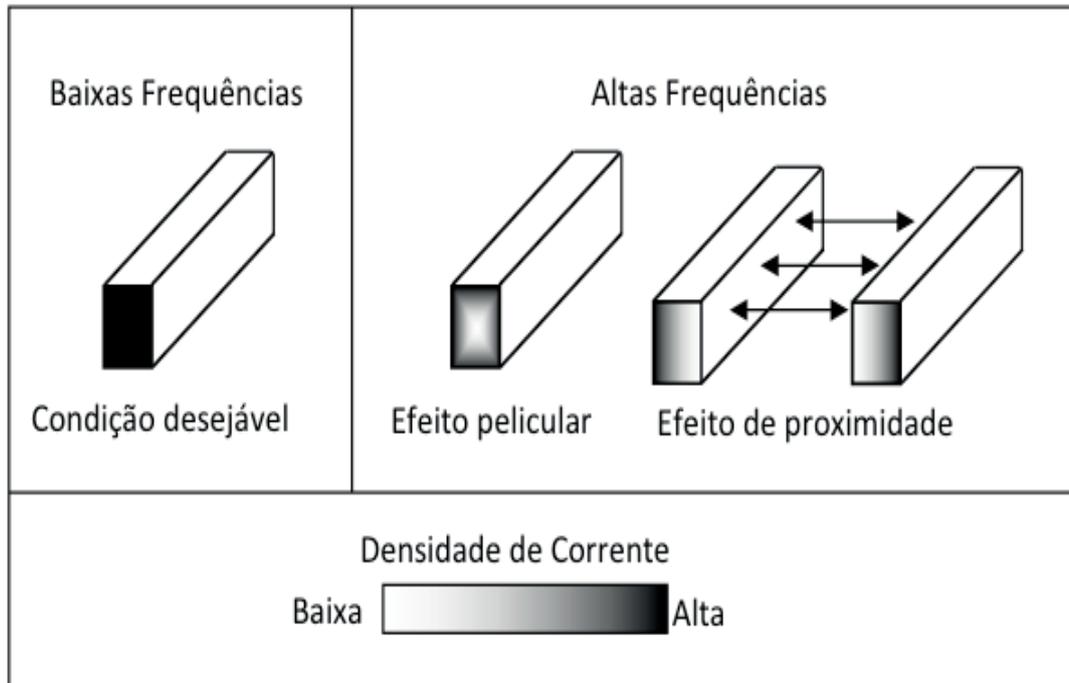


Figura 1: Efeitos pelicular e de proximidade

Já a corrente de Eddy, é a corrente induzida pelas bobinas do indutor que acabam se infiltrando no substrato, gerando ruído nos componentes que compõem esta pastilha, a Figura 2 ilustra como este efeito se comporta.

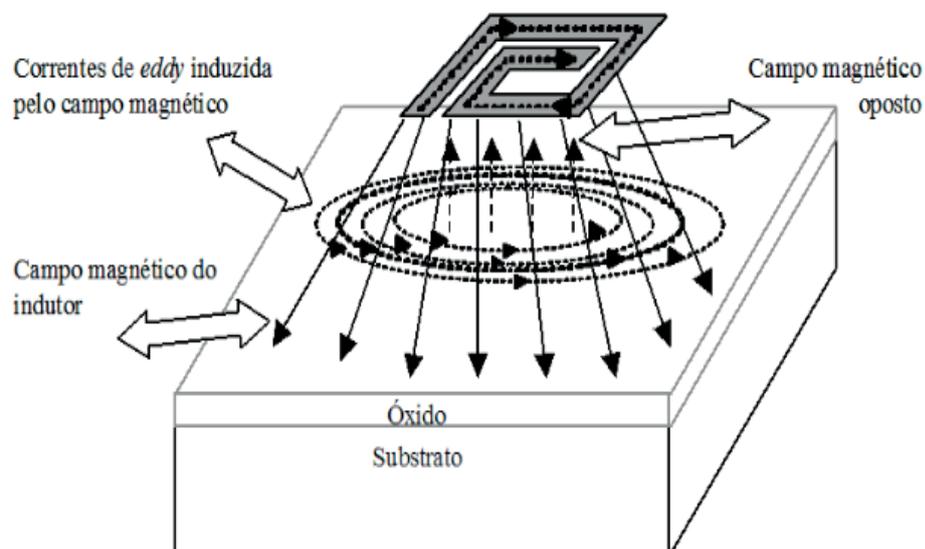


Figura 2: Correntes induzidas

2 | PROJETO

Tendo em vista todas as questões que degradam o funcionamento do indutor em circuitos integrados, foram propostas algumas soluções. Em circuitos integrados, geralmente, os indutores são implementados nas últimas camadas metálicas. Para fundamentar o projeto, foi utilizado como comparação uma tecnologia de circuitos integrados da fabricante AMS (Austrian Microsystems) denominada 0,35 μm CMOS.

A Figura 3 ilustra um exemplo de estrutura projetada na tecnologia da MAS. E como dito, os indutores são construídos nas últimas camadas de metal, no caso o Metal 4.

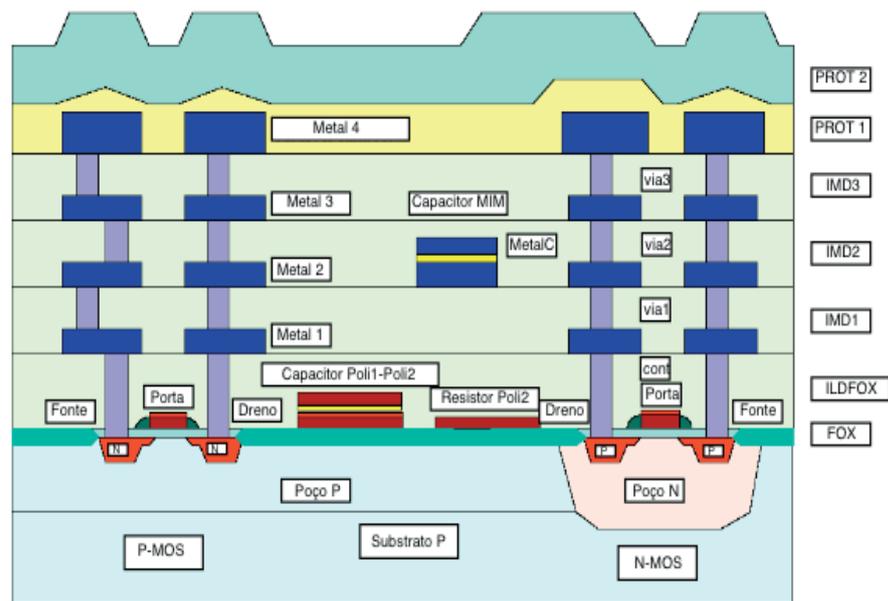


Figura 3: Estrutura da tecnologia de comparação (AMS 0,35 μm)

No desenvolvimento dos indutores externos, a estrutura está ilustrada na Figura 4.

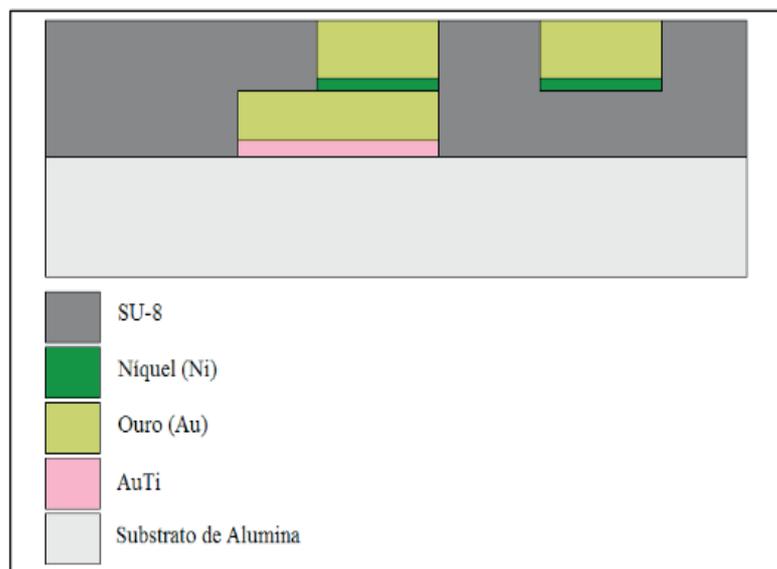


Figura 4: Estrutura dos indutores externos.

Onde,

- SU-8 é um fotorresiste (material sensível a luz) utilizado como isolante elétrico;
- Níquel é o metal utilizado para fazer a eletrodeposição de ouro em cima do SU-8;
- Ouro é o material condutor, onde a corrente elétrica fluirá;
- AuTi é uma liga de ouro e titânio para fazer a eletrodeposição do ouro no substrato de alumina;
- Alumina é utilizada como substrato do dispositivo.

Foram colhidos dados da tecnologia da AMS e dos materiais a serem utilizados no projeto e foram plotados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

CAMADA	MATERIAL	PARÂMETRO
Metal:	Alumínio	$R_s = 40 \text{ m}\Omega/\square$
Substrato	Silício-P	$\rho = 19 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$
Dielétrico	PROT1	$\rho = 1 \times 10^{10} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

Tabela 1: Materiais da tecnologia AMS 0,35 μm CMOS

CAMADA	MATERIAL	PARÂMETRO
Metal:	Ouro	$R_s = 4,8 \text{ m}\Omega/\square$
Substrato	Alumina	$\rho = 1 \times 10^{14} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$
Dielétrico	SU-8	$\rho = 2,8 \times 10^{16} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

Tabela 2: Materiais dos indutores externos

Onde,

- R_s é a resistência de folha (resistência por quadrado) do metal;
- ρ é a resistividade do material;
- Silício-P é a pastilha de silício dopada com elementos trivalentes (Ex. Boro).

Percebe-se que com a resistência de folha dos materiais, é possível reduzir a resistência parasitária do indutor e com o substrato com maior resistividade, é possível limitar a corrente de Eddy que é induzida pelo próprio indutor.

A não utilização do ouro em uma tecnologia CMOS convencional se dá por conta da contaminação que ele pode provocar nas outras estruturas do circuito. Por isso, só é possível sua utilização em substratos isolados, como no caso do projetado, onde não há componentes ativos (transistores).

Por fim, o objetivo declarado era comparar cinco indutores quadrados com indutâncias de 1 a 5 nH que operam na frequência de 2,45 GHz, utilizando as duas

tecnologias. Foi utilizado o software ASITIC (*Analysis and Simulation of Spiral Inductors and Transformers for Integrated Circuits*).

3 | RESULTADOS

A estrutura projetada para ambas as tecnologias é ilustrada na Figura 5.

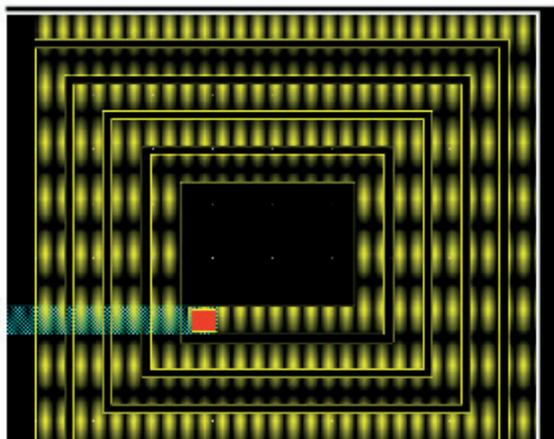


Figura 5: Estrutura dos indutores projetados

Nas Tabelas 3 e 4 estão o resultado da simulação das duas tecnologias, na qual estão demonstrados os valores de indutância, os fatores de qualidade na frequência de 2,45 GHz e a razão entre as tecnologias. Para os indutores internos foram utilizados dados da Tecnologia AMS 0,35 μm CMOS (Figura 3) e para os indutores externos os processos descritos na Figura 4.

Indutância ideal	Indutância Obtida [nH]		Fator de Qualidade (Q)		
	Interno	Externo	Interno	Externo	$Q_{\text{ext}} / Q_{\text{int}}$
1 nH	1,019	1,011	5,121	38,234	7,466
2 nH	2,020	2,012	5,167	40,863	7,909
3 nH	2,973	3,022	5,424	33,732	6,219
4 nH	3,926	3,999	5,478	30,383	5,546
5 nH	4,854	4,873	4,351	31,815	7,312

Tabela 3: Resultados obtidos nas duas tecnologias em 2,45 GHz

Nas Figuras 6 e 7, estão mostradas as curvas em função da frequência dos parâmetros medidos (L – Indutância e Q – Fator de Qualidade) das duas tecnologias utilizadas.

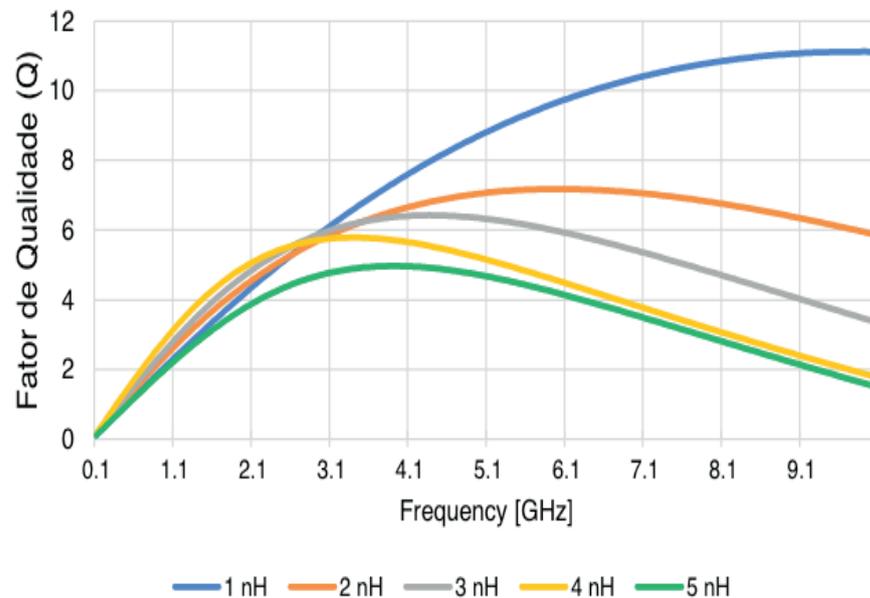


Figura 6: Fator de Qualidade em função da Frequência para cada valor de Indutância (0,35 µm CMOS)

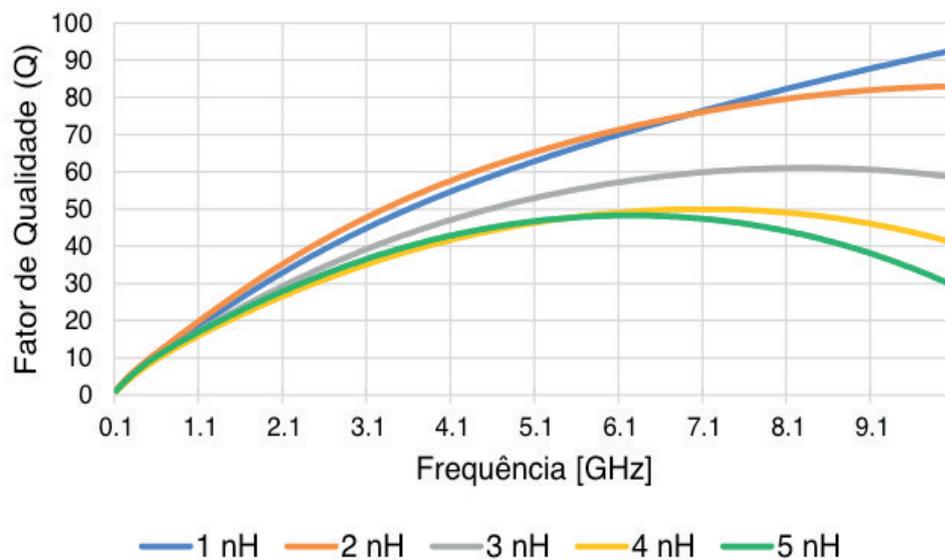


Figura 7: Fator de Qualidade em função da Frequência para cada valor de Indutância (externo)

4 | CONCLUSÃO

Após a simulação do projeto, foi possível observar que o Q dos indutores externos foi melhorado em relação ao dos internos (da tecnologia 0,35 µm CMOS da AMS). Em todos os casos, houve pouca variação do valor de indutância (L) na frequência de interesse (2,45 GHz) em relação ao valor esperado idealmente. Contudo, pode-se dizer que indutores de RF podem ser projetados sobre substratos isolados, tanto para economia de área ativa, quanto para melhoria de seu desempenho.

REFERÊNCIAS

ANJOS, A. **Comparação de Ferramentas para Modelagem de Indutores na tecnologia CMOS**

(dissertação de mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2007.

ANJOS, A. **Integração de blocos RF CMOS com indutores usando tecnologia Flip Chip (tese de doutorado)**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2012.

HUAN-SHANG TSAI; JENSHAN LIN; FRYE, R.C.; TAI, K. L.; LAU, M.Y.; KOSSIVES, D.; HRYCENKO, F.; YOUNG-KAI CHEN: **Investigation of Current Crowding Effect on Spiral Inductors**. IEEE MTT-S Symposium on Technologies for Wireless Application Digest, pp. 139-142, Feb. 1997.

KYTHAKYAPUZHA, S. R. **Modeling of Spiral Inductors and Transformers (dissertação de mestrado)**. Dept. Electrical of Engineering and Computer Engineering, Kansas State University, Manhattan, 2001.

NASCIMENTO, A.; ALMEIDA, L.; ALEXANDRINO, R. **Projeto e Simulação de Indutores Planares Externos ao Die para RF em 2,45GHz e 5GHz**. Fatec-SP. 2017.

NIKNEJAD, A. **ASITIC (Analysis and Simulation of Spiral Inductors and Transformers)**. Disponível em: <<http://rfic.eecs.berkeley.edu/~niknejad/asitic.html>>. Acesso em: 6 de março de 2017.

YU CAO; GROVES, R.A.; XUEJUE HUANG; ZAMDMER, N.D.; PLOUCHART, J.-O.; WANCHNIK, R.A.; TSU-JAE KING; CHENMING HU: **Frequency- Independent Equivalent-Circuit Model for On-Chip Spiral Inductors**. IEEE J. Solid State Circuits, vol. 38, no. 3, pp. 419-426, Mar. 2003

YUE, C.P.; WONG S.S.: **On-Chip Spiral Inductors with Patterned Ground Shields for Si Based RF IC's**. IEEE J. Solid-State Circuits, pp. 85-86, 12-14 Jun 1997.

INCLUSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE 3Y-ZrO₂ EM MATRIZ DE α -Al₂O₃ PARA CONFECÇÃO DE INSERTO CERÂMICO

Data de aceite: 08/01/2020

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

Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais - INPE,
São José dos Campos - SP -Brasil
inacio@las.inpe.br

RESUMO: Nanopartículas são sólidos policristalinos compostos por partículas de tamanhos menores que 100 nm (0,1 μ m). Tanto os grãos, como também os poros, as interfaces e outros defeitos possuem tamanhos dentro desta escala nanométrica. Sistemas envolvendo materiais nanoestruturados vem sendo estudados com muitas finalidades e dentre elas com o interesse na melhoria nas propriedades mecânicas e ao desgaste. Dispersões de pequenas quantidades de inclusões de zircônia nanométrica em corpo cerâmico de matriz de alumina, quando devidamente controlados, podem proporcionar alguns efeitos benéficos, como: melhorar o mecanismo de tenacidade à fratura do composto e inibir o crescimento de grãos durante a sinterização. A composição

de pós a base de Al₂O₃/3Y-ZrO₂ nano, foram desenvolvidos, sinterizadas em 1600 °C e caracterizada quanto às propriedades físicas e mecânicas.

PALAVRAS-CHAVE: alumina-zircônia, propriedades mecânicas.

1 | INTRODUÇÃO

Compósitos cerâmicos Al₂O₃/3Y-ZrO₂ com inclusões nanométricas têm sido estudados, apresentando bons resultados de propriedades mecânicas em diversas aplicações [1-2].

Cerâmicas à base de alumina e de zircônia, processadas e sinterizadas com parâmetros adequados, possuem altas densidades e microestruturas controladas, tornando-se qualificadas para garantir um alto desempenho mecânico. A alumina alfa (α -Al₂O₃), densa e policristalina, destaca-se em função da combinação de suas propriedades de alta resistência ao desgaste, além de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica à compressão [3]. A zircônia na sua forma pura não é indicada para utilização como material cerâmico estrutural em razão das transformações de fases que ocorrem ao ser submetida a um ciclo de aquecimento e resfriamento, como por exemplo, durante a sua sinterização. A adição de óxidos que formam

uma solução sólida com a zircônia, como o Y_2O_3 , entre outros, podem estabilizar estas fases [3-4]. No entanto, a zircônia tetragonal é muitas vezes utilizada como agente tenacificador de cerâmicas, pois esse material possui transformação induzida por tensão da fase tetragonal (T) para fase monoclinica (M) das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%) suficiente para exceder o limite elástico mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica. Esta expansão de volume provoca tensões internas que absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura. [5-6].

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Métodos

Utilizou-se o pó de $\alpha-Al_2O_3$ OP 1000, produzido pela Alcan - Alumínio do Brasil Ltda., com grau de pureza de 99,5%, com diâmetro médio de partículas de $0,36 \mu m$ e densidade de $3,95 g/cm^3$. Zircônia policristalina estabilizada com 3 % mol ou 5,2 % peso de ítria (Y_2O_3), da Shandong Zhongshun Sci. & Tech. Devel. Co. Ltd., com grau de pureza de 99,9%, diâmetro médio de $65,67 \text{ \AA}$ e densidade de $6,05 g/cm^3$. As análises das fases presentes nos pós de $3Y-ZrO_2$ e Al_2O_3 foram realizadas em um difratômetro de raios X de alta resolução marca Philips, modelo PW1380/80 alocado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE. As condições estabelecidas para a obtenção de difração foram: Cu-K α radiação obtidos em 40kv (com o filamento de corrente 35 mA), faixa de medição de $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ e varredura com passo angular de $0,05^\circ$ e um tempo de exposição de 2s.

Os procedimentos utilizados foram:

A inclusão do pó de ZrO_2 nanométrica na matriz de Al_2O_3 seguindo procedimento de mistura convencional estabelecido em trabalho anterior [7], consistiu em misturar o pó de zircônia à alumina na proporção de 30% em massa num moinho de bolas convencional (utilizando-se bolas de zircônia com 3 mm de diâmetro) por 8 horas em suspensão de álcool etílico. Após este período, a composição foi seca em estufa em $100^\circ C$ por 24 horas e em seguida o pó foi desagregado em almofariz de ágata e submetido ao peneiramento em malha de 120 mesh. Com o pó obtido, foram conformados corpos compactados em forma de pastilha quadrada nas dimensões de $16,36 \times 16,36 \times 7,5$ mm, por meio de prensagem uniaxial a 80 MPa, seguido de prensagem isostática a 300 MPa. Foi determinada a densidade a verde dos corpos de prova através das medidas de massa e de volume. Os corpos a verde foram submetidos ao processo de sinterização na temperatura de $1600^\circ C$ com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ e patamar de 3 horas. Após sinterização foi determinada a densidade aparente pelo método de Arquimedes. Os corpos de prova foram cortados diagonalmente e as superfícies de corte polidas. As amostras foram analisadas por microscópio eletrônico

de varredura modelo JEOL JSM - 5310, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do CTE/INPE. As demais amostras foram retificadas a fim de obterem geometria final definida pela norma ISO 1832.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Fases presentes nos pós de partida

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X do pó de zircônia e alumina utilizado no presente trabalho. Nos difratogramas de raios X foram observadas as seguintes fases presentes: alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), zircônia (ZrO_2) tetragonal majoritária, e monoclinica em menor quantidade (200).

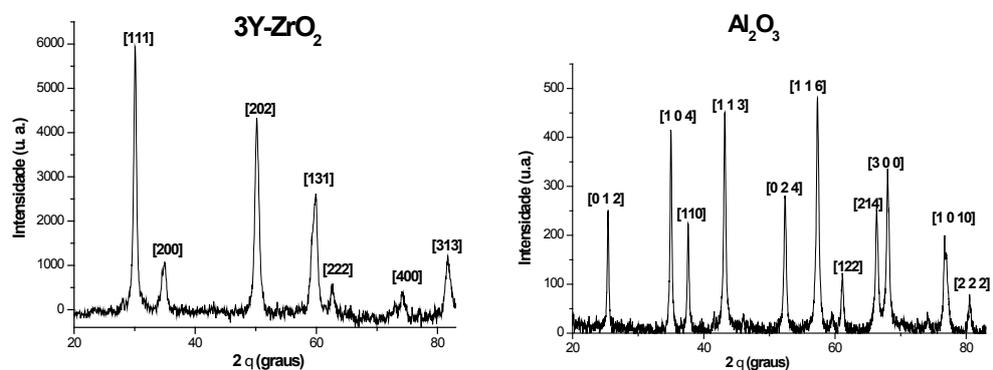


Figura 1 - Difratograma de raios X dos pós de 3Y- ZrO_2 nano e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Propriedades físicas

Analisando os resultados obtidos após caracterizações dos corpos a verde e sinterizados, foi possível calcular massa específica de $2,5164 \text{ g/cm}^3$, densidade teórica de $5,22 \text{ g/cm}^3$ e densidade a verde de 49,38 %. O resultado de densidade a verde do material foi obtido após estudos em laboratório visando a obtenção de altos valores das propriedades mecânicas das cerâmicas. Após sinterização foram realizados os cálculos de retração linear, perda de massa e densidade relativa das amostras pelo princípio de Arquimedes conforme Tabela 1.

Compactado	Retração linear	Perda de massa	Densidade relativa (%)
Al_2O_3 - 3Y- ZrO_2 (30%-70%)	20 %	2,6 % \pm 0,18	98,38 \pm 0,25

Tabela 1- Valores de retração linear, perda de massa e densidade.

Esses resultados se mostram importantes na obtenção de corpos cerâmicas a base de alumina-zircônia, com boas propriedades mecânicas.

3.3 Análise de fases da amostra sinterizadas

O difratograma raios X mostrado na Figura 2 refere-se ao corpo cerâmico que recebeu acabamento superficial (retífica) com rebolo de diamante. A retífica teve a finalidade de normalizar as dimensões dos insertos cerâmicos (ISO1832). No difratograma pode ser observada a presença da fase ZrO_2 monoclinica caracterizada por picos de difração nas posições $2\theta = 28^\circ$ e $2\theta = 31^\circ$, também presença de fase zircônia tetragonal e fase majoritária de $\alpha-Al_2O_3$. A presença da fase ZrO_2 monoclinica indica que o percentual de zircônia tetragonal presente no corpo sinterizado pode ter sofrido transformação de fases devido a tensão superficial sofrida no processo de retífica do corpo cerâmico.

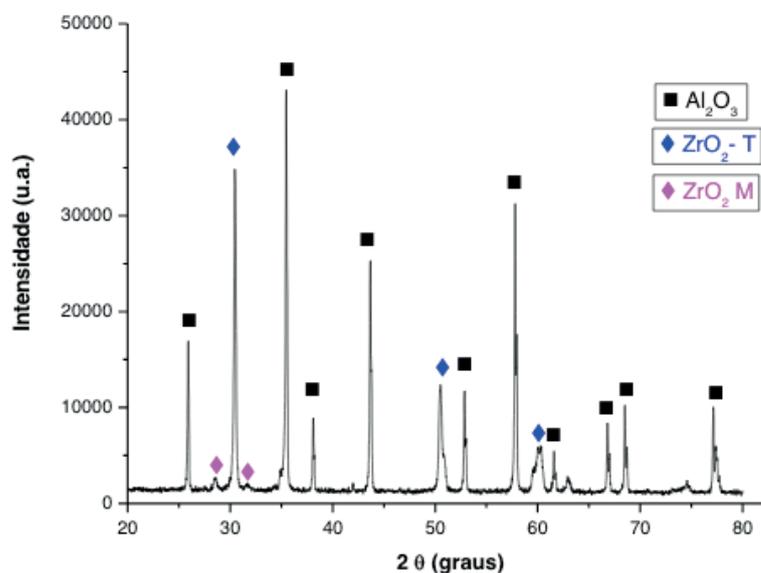


Figura 2 - Difratograma de raios x da amostra sinterizada a 1600 °C após retífica.

3.4 Caracterização microestrutural

A microestrutura da amostra obtida pode ser observada na Figura 3. Nesta figura verifica-se uma distribuição de $Al_2O_3 - 3Y-ZrO_2$ mais homogeneia na estrutura, em meio à homogeneidade destaca-se ilhas de material em menor escala que pode estar associado aos grãos de zircônia, visto que estes tem menores dimensões que os grãos de alumina além de estarem em menor percentual. Além disso, os patamares de temperatura utilizados no processo de sinterização podem ter influenciado no crescimento dos grãos de alumina, colocando-os em evidência em relação aos grãos de zircônia na microestrutura.

De acordo com **Nono** 1990 e **Pierri** 2005 , um dos efeitos da inclusão de nanopartículas de zircônia em matriz de alumina pode ser a de um possível inibidor do crescimento de grãos de alumina, além de poder atuar como reforço dos grãos de Al_2O_3 na microestrutura do material. Contudo, outros fatores como parâmetros como

taxa tempo de sinterização podem promover influência na microestrutura dos materiais.

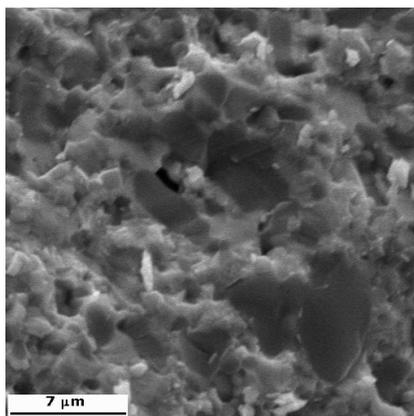


Figura 3 - Micrografia da superfície de fratura da amostra Al_2O_3 -3Y-ZrO₂ sinterizada a 1600 °C.

3.5 Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos mostram-se valores característicos de materiais a base de alumina com dureza Vickers de $15,04 \pm 0,07$ (GPa) (aproximadamente 1500 HV) e tenacidade à fratura de $7,20 \pm 0,16$ MPam^{1/2}.

Estes valores de dureza obtidos evidenciam que com o aumento da quantidade de zircônia na matriz de alumina os valores de dureza ficam menores e os de tenacidade à fratura ficam maiores quando comparados com trabalho anterior [1].

Os resultados das propriedades mecânicas apresentam baixos valores de desvio padrão, que confere ao material uma maior confiabilidade.

Composição	Massa específica a verde (g/cm ³)	Massa específica teórica (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
Al_2O_3 -3Y-ZrO ₂ (30%-70%)	2,52	5,22	48,38

Tabela 1- Valores de massa específica a verde, massa específica teórica e densidade relativa da amostra obtida neste trabalho.

3.6 Insetos cerâmicos desenvolvidos

A Figura 3 mostra os corpos obtidos neste trabalho. As Figuras A e B mostram corpos conformados nas dimensões de 16,36 x 16,36 x 7,5 mm (sem retífica) e a Figura C o inserto com geometria final próxima de 12,76 x 12,76 x 4,76 mm (com retífica).

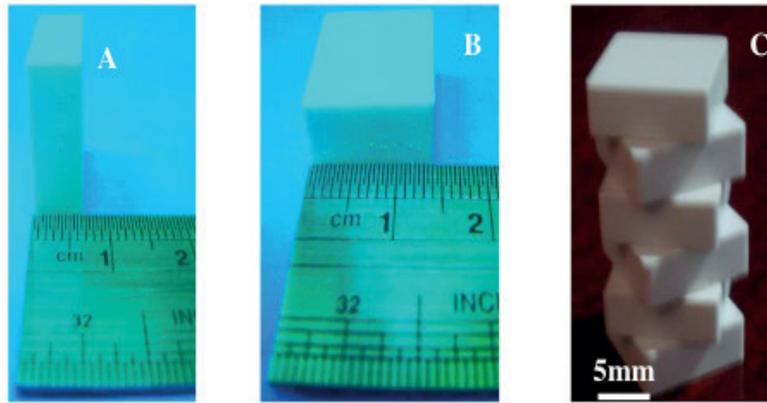


Figura 4- Fotografia do inserto cerâmico desenvolvido.

4 | CONCLUSÃO

O desenvolvimento de corpos cerâmicos com inclusões de nanopartículas de zircônia possibilitou o alcance de propriedades físicas e mecânicas coerentes com as esperadas nas literaturas estudadas. Verificou-se ainda, que a temperatura de 1600 °C foi eficiente no processo de sinterização e que os valores dureza Vickers e tenacidade à fratura foram expressivos. Esses valores alcançados possibilitam aplicação dos corpos cerâmicos a situações onde os esforços mecânicos necessitem de combinação de bons valores de tenacidade à fratura e dureza Vickers.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

Microstructure characterization and mechanical properties of ceramic composites based on zirconia and alumina. In: Inácio M.A., J. V. C. Souza, M. C. A. Nono, S. L. Mineiro. In: IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Anais, Ouro Preto.- Brasil

Huang Chuanzhen, Sun Jing, Liu Hanlian, Zou Bin, Ai Xing and Jun Wang Simulation design for the composition of zirconia composite ceramic tool *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 13, Number 2, 167-171, DOI: 10.1361/10599490418370

SASSERON, C. O. J.; MARCHI, J.C.; BRESSIANI E A.H.A.; BRESSIANI, **Sinterização de cerâmicas à base alumina, zircônia e titânia.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 50.,2006, Blumenau. **Anais...** Blumenau: ABC, 2006.

Luo, J.; Stevens, R. **Tetragonality of nanosized 3Y-TZP powders.** *Journal of the American Ceramic Society*, v.82, n.7, p.1922-1924, 1999.

A. F. Habibe; C. Santos; L. H. P. Teixeira; L. D. Maeda; M. J. R. Barboza, **propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização** 17° CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

NONO, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP).**

Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 1990.

INÁCIO, M. A. **Desenvolvimento de compósitos cerâmicos de Al_2O_3 e ZrO_2 para confecção de ferramentas de corte para torneamento**. 2010. 97 p. (INPE-16694-TDI/1638). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/05.18.18.05>>. Acesso em: 20 jan. 2011.

PIERRI, J. J. et al . Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, n. 317, Mar. 2005 . Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132005000100003&lng=en&nrm=iso. access on 01 Mar. 2011. doi: 10.1590/S0366-69132005000100003.

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES IN CdSe/CdTe AND CdSe/CdTe NANOCRYSTALS PREPARED BY AQUEOUS SYNTHESIS

Data de submissão: 25/10/2019

Data de aceite: 08/01/2020

Raul Fernando Cuevas Rojas

Universidade Federal de Uberlândia- ICENP

Ituiutaba - Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/5525892544166668>

Miguel Angel González Balanta

Universidade Federal de Uberlândia - ICENP

Ituiutaba - Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/8441780324518328>

Silvio José Prado

Universidade Federal de Uberlândia- ICENP

Ituiutaba - Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/8959531982450123>

Pablo Henrique Menezes

Universidade Federal de Uberlândia- ICENP

Ituiutaba - Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/4265919709226150>

Lauro Antonio Pradela Filho

Universidade Federal de Uberlândia- ICENP

Ituiutaba - Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/2528349851496767>

Victor Ciro Solano Reynoso

Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia.

Ilha Solteira - São Paulo.

<http://lattes.cnpq.br/9800039813867116>

ABSTRACT: Colloidal semiconductor nanocrystals have attracted attention due to their great potentials in sensors, diagnostic imaging, biomarkers and so forth. In this work, we have investigated the synthesis and optical and electrochemical properties of the CdTe/CdSe(CdSe/CdTe) core/shell semiconductor nanocrystal synthesized in aqueous colloidal solution. The CdTe(CdSe) cores were firstly synthesized in ultrapure water. Afterward, 2 mL of freshly prepared oxygen-free NaHSe(NaHTe) solution was injected rapidly under vigorous stirring. The reaction mixture was then refluxed until the completion of the shell at the desired shell thickness. Aliquots of the sample were taken at 60, 90, 210, 270 min and used to record their optical properties. The UV-Vis absorption spectra were measured at room temperature in the range from 300 to 700 nm. The absorption peaks were observed between 526-542 nm. The quantum confinement effect was reinforced with cyclic voltammetry measurements. Both photoluminescence and cyclic voltammetry measurements revealed that CdTe/CdSe nanocrystals size increasing when the refluxing time increased from 2.86 nm for CdTe core to 3.08 nm for sample refluxing by 270 min. The shell thickness increasing from 0.9 to 1.2 nm. The surface quality is also studied from both techniques, and our results showed a significant improvement in surface quality as dangling

bonds are eliminated by increasing the shell thickness. Finally, the theoretical study of energy levels using the Kane-Weiler method $k \cdot p$ 8×8 showed agreement with the CdTe/CdSe nanocrystals absorption measurements.

KEYWORDS: Nanocrystals, core/shell, CdTe/CdSe, Colloidal synthesis

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS EM NANOCRISTAIS DE CdSe/CdTe E CDSE/CDTE PREPARADOS POR SÍNTESES AQUOSA

RESUMO: Nanocristais semicondutores coloidais tem atraído muita atenção devido ao seu grande potencial para aplicações em sensores, diagnóstico por imagens, biomarcadores, etc. Neste trabalho, foi estudado a sínteses e as propriedades ópticas e eletroquímicas de nanocristais semicondutores do tipo núcleo-casca de CdTe/CdSe(CdSe/CdTe) sintetizados em solução coloidal aquosa. Inicialmente sintetizou-se núcleos de CdTe(CdSe) em água ultrapura. Posteriormente, 2 mL de uma solução de NaHSe(NaHTe) previamente preparada livre de oxigênio foi injetado rapidamente sob agitação para a formação da casca de CdSe(CdTe). A mistura da reação foi então submetida a refluxo até adquirir a espessura desejada da casca. Alíquotas da amostra foram retiradas após 60, 90, 210, 270 min e usadas para estudar suas propriedades ópticas. Os espectros de absorção UV-Vis foram medidos na faixa de 300 a 700 nm à temperatura ambiente. Picos de absorção foram observados entre 526-542 nm. As medidas de absorção confirmaram o efeito do confinamento quântico. A fotoluminescência e as medidas de voltametria cíclica revelaram que o tamanho dos nanocristais de CdTe/CdSe aumentaram com o tempo de refluxo. Observou-se que o núcleo de CdTe aumentou de 2,86 nm para 3,08 nm na amostra em refluxo por 270 min. Por sua vez, a espessura da casca aumentou de 0,9 nm a 1,2 nm. Além disso a qualidade da superfície também foi estudada a partir de ambas as técnicas; os resultados mostraram uma melhora significativa na qualidade da superfície, uma vez que a ligações erradas foram eliminadas pelo aumento da espessura da casca. Finalmente, o estudo teórico dos níveis de energias usando o método $k \cdot p$ 8×8 de Kane-Weiler mostrou concordância com as medidas de absorção dos nanocristais de CdTe/CdSe.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocristais, núcleo/casca, CdTe/CdSe, síntese coloidal.

1 | INTRODUCTION

Semiconductor nanocrystals have attracted much attention due to their unique optical and electronic properties and potential applications in nanolasers, biomarkers, and photovoltaic, etc. (BRUCHEZ et al., 1998; PIETRYGA et al., 2016). Great efforts have been directed to optimize the synthesis, size and shape control; and understand the physics of nanostructured semiconductor nanocrystals (ROGACH et al., 2008; SMITH et al., 2010). Currently, these materials are prepared in different configurations, for example, the heterostructure core/shell where the nanocrystal is composed of two different semiconductors material (EMBDEN et al., 2007; REISS et al., 2009). These

nanostructures differ in the location of the charge carriers and may be of type I or type II (HINES et al., 1996). In type I, electrons and holes are confined in the core, in type II, electrons and holes are spatially separated from the core and the shell. In this work, we show the results of the CdTe/CdSe and CdSe/CdTe heterostructures synthesis and their optical and electrochemical properties. In CdTe/CdSe heterostructures the hole is located predominantly in the CdTe core, while the electron is in shell CdSe; and CdSe/CdTe heterostructures, the location of the charge carriers is opposite, the electron in the CdSe core and the hole in the shell (KIM et al., 2003). Varying the size of these nanocrystals is possible to control the charge separation processes and have access to wavelengths that would otherwise be unavailable with a single material, and independently control the lifetime of electron-hole pair and the extinction coefficient. These materials could find potential application in photovoltaic devices, including solar cells and photodetectors by reducing the voltage applied to convert the excitons into free charge carriers (HANGARTER et al., 2013; KARTOPU et al., 2019); and fluorescent probes in the near-infrared region for diagnostic imaging, image biology, and even for new therapeutic approaches due to the low background fluorescence and high penetration of emission in the near-infrared (ZHAO et al., 2018).

2 | MATERIAL AND METHODS

The synthesis process was performed in two steps. First, CdTe or CdSe cores were synthesized injecting the (NaHTe) tellurium or (NaHSe) selenium ions precursor solution in a three-necked reactor containing the CdCl₂·2H₂O solution and thioglycolic acid (TGA) dissolved in ultrapure water. The molar ratio Cd²⁺: NaHTe(Se): TGA was 1: 0.5: 2 and pH=10.5. The resulting solution was held at reflux for 75 min in the case of CdSe core and 90 min for CdTe core. The whole process was conducted under an inert atmosphere and constant stirring. In the second step, we synthesized the layer coating on the core. For this, the core was dispersed in a new CdCl₂·2H₂O and TGA solution. This solution was put under reflux for 30 min on constant stirring and then, the temperature was lowered to 55°C without stopping stirring. At this temperature a new solution of NaHTe or NaHSe, depending on the type of coating, was injected. Finally, the solution was held at reflux to promote the epitaxial growth of the coating. Aliquots of the solution were removed at different time intervals to study the properties of the material obtained. all process was conducted in inert atmosphere. To study the optical properties, absorption spectra were recorded with a Shimadzu UV-Vis-NIR 3500 and photoluminescence measurements were performed on Shimadzu spectrofluorometer (RF5301PC). Electrochemical studies were carried out in a standard three-electrode cell containing Ag/AgCl as the reference electrode, a platinum electrode and a glassy carbon electrode as a working electrode. Cyclic voltammetry studies were performed at a scan rate of 0.1 V/s in a potential range of -1.6 to 1.6V.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

The absorption and photoluminescence spectra of CdTe nanocrystals are shown in Figure 1a. The absorption band shows the quantum confinement effect and sizes dispersion of the CdTe nanocrystals. These were used as the core in the core/shell heterostructure. The size of the CdTe core could be estimated at 1.88 nm ($\lambda = 450$ nm) using the absorption peak position and the effective mass model. In Figure 1b PL peak position of the core and first aliquot removal, 15 min after injection NaHSe solution to form the CdSe shell on CdTe cores are compared. The peak shifts from 528 nm to 548 nm, indicating the increased size of the nanocrystals and the heterogeneous nucleation process, that gives rise to the core /shell structure formation.

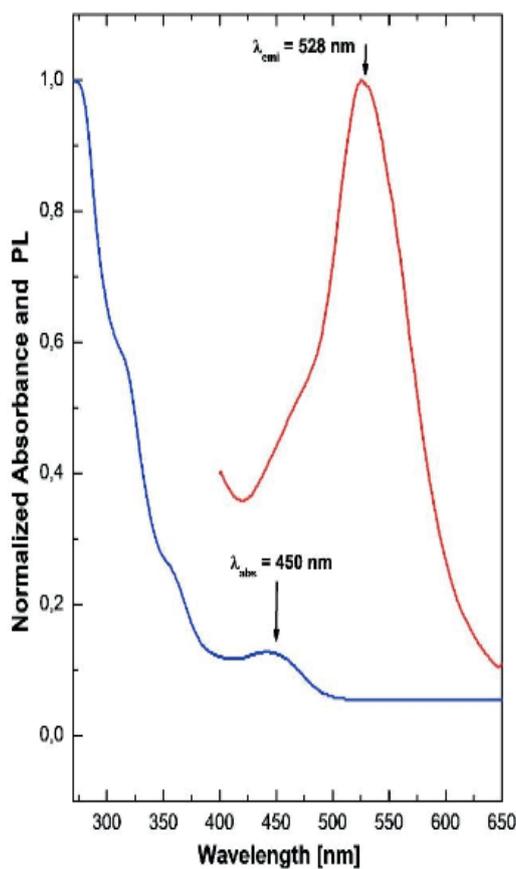


Fig.1a. Absorption (blue line) and PL spectrum (red line) for CdTe nanocrystals (core)

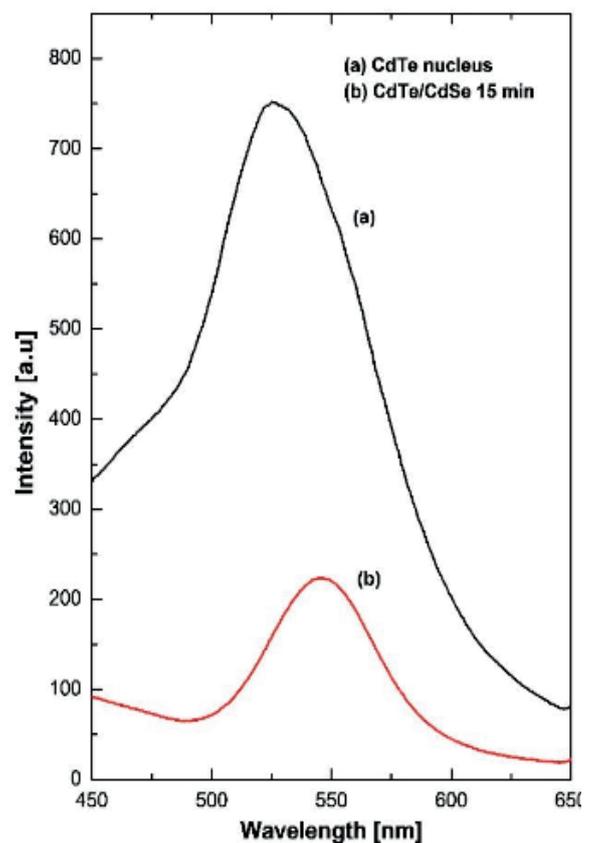


Fig.1b. PL spectrum for CdTe nanocrystals (black line) and for CdTe/CdSe heterostructure (red line)

Figure 2a shows the absorption spectrum for the different CdTe/CdSe aliquots. The absorption spectrum of all samples is characterized by broadband without a clear definition of the absorption peak, this result suggests a formation of nanocrystals families with a dispersed size distribution. In Figure 2b is showed the PL spectra for core/shell structure with increasing refluxing time. The PL intensity increases for the first three aliquots and then decreases considerably in the following aliquots. The increasing intensity can be explained considering that until the first 90 min of refluxing a thin CdSe shell on the CdTe cores is formed. The thin CdSe shell that forms early

in the process, improve surface quality by eliminating dangling bond and completing some empty sites; and therefore, refining PL intensity. By increasing the CdSe shell thickness, the indirect transition that occurs by typical exciton formation in the core/shell structure decreasing the intensity of the PL. Therefore, increasing the thickness of the CdSe layer, decreases the PL in the CdTe/CdSe heterostructure.

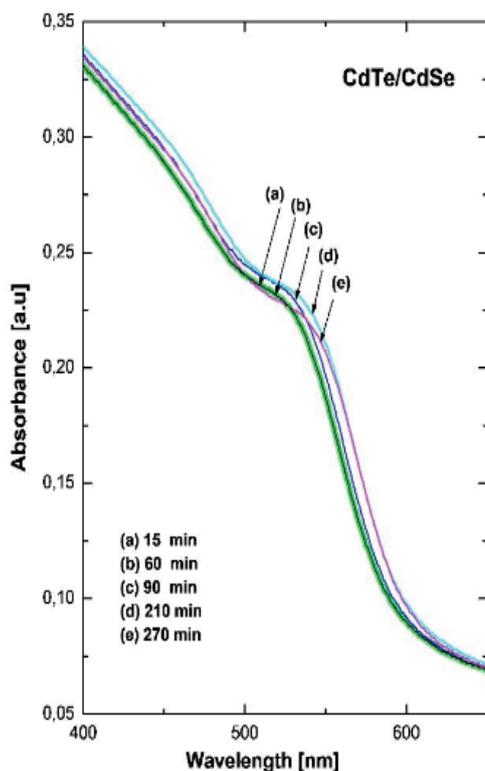


Fig.2a. Absorption spectra for CdTe/CdSe heterostructure in relation with the reflux time.

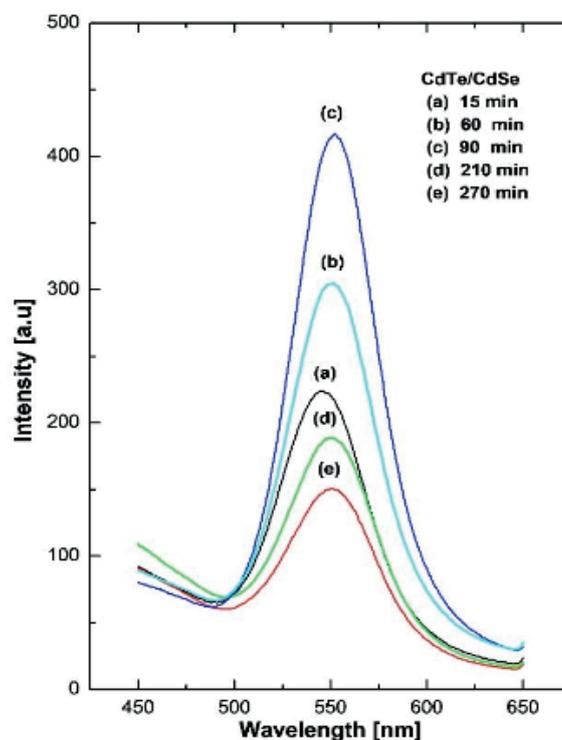


Fig.2b. PL spectra for CdTe/CdSe heterostructure in function of the reflux time.

Table 1 shows a summary of the optical properties of CdTe/CdSe heterostructure. The theoretical calculations result of the optical absorption peak energies is presented in the last column of Table 1.

Heterostructure	Rflx t (min)	λ_{ABS} (nm)	R (nm)	Eg-Exp (eV)	Thic - S (nm)	Eg-Thr (eV)
CdTe/CdSe R_c = 1.88 nm (495 nm)	15	525	2.26	2.36	0.38	2.36
	60	526	2.26	2.35	0.38	2.36
	90	531	2.29	2.33	0.41	2.32
	210	536	2.32	2.31	0.44	2.28
	270	542	2.36	2.28	0.48	2.23

Table 1. Parameters obtained from absorption and emission spectra and theoretical calculations for CdTe/CdSe heterostructure

RC: Core radius, Rflx t: Reflux time, λ_{ABS} : absorption peak wavelengths R: Nanocrystal radius, Eg-Exp: Optical Gap, Thic-S: Thickness of the shell, Eg-Thr: Gap obtained from the k.p theoretical calculations.

These values were obtained using the Kane-Weiler method $k \cdot p$ 8×8 (PRADO et al., 2003), where initially the energy levels of the conduction and valence bands were calculated and from this calculation, the absorption energy peaks were obtained. Finally, we compare the theoretical absorption peak energies with the experimental values, as exposed in table 1, both theoretical and experimental results are in good agreement.

The CdSe/CdTe heterostructure absorption spectrum for all the aliquots is showed in Figure 3a. The shape of the broadband centered ~ 510 nm is a typical characteristic of the type II core/shell heterostructures. The absorption peak position varies from 504 nm to 521 nm indicating the increasing size of nanocrystal. Figure 3b shows the PL spectrum for CdSe/CdTe core/shell structure. Typical behavior of PL for this type of heterostructure is observed, the PL intensity decreases with increasing the thickness of semiconductor material on the shell. This behavior is a consequence of the relocation of the charge carriers and increases coating around the core.

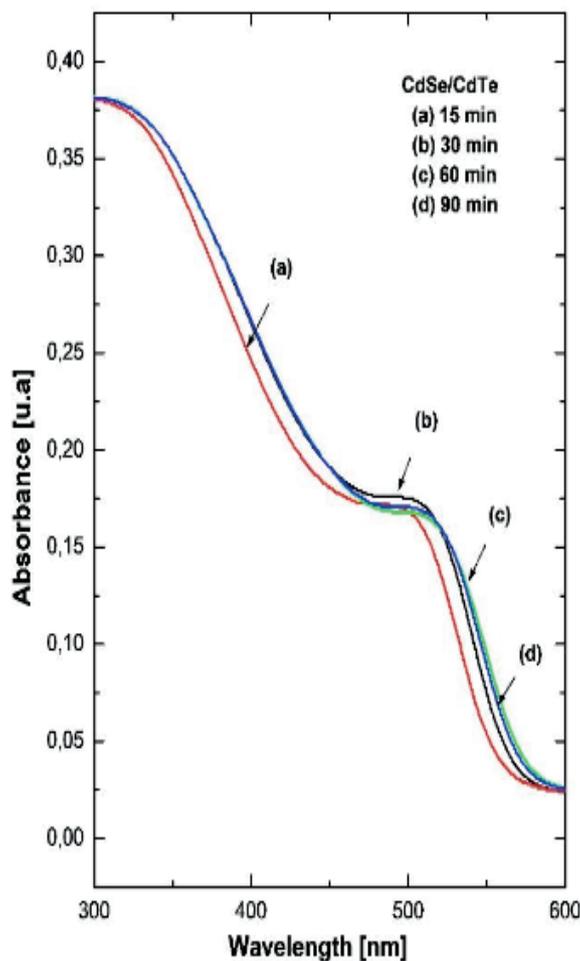


Fig. 3a. Absorption spectra for CdSe/CdTe heterostructure in relation with the reflux time

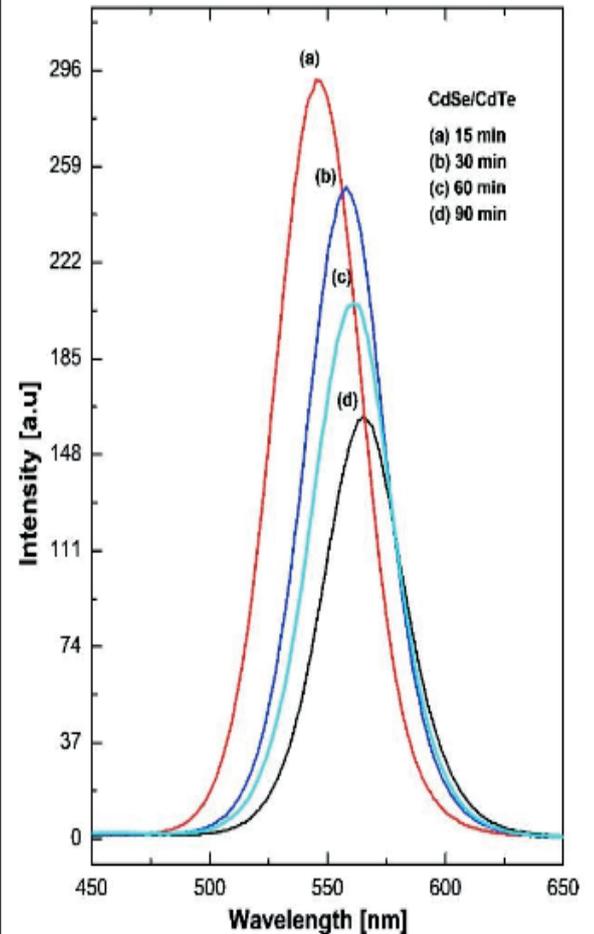


Fig.3b. PL spectra for CdSe/CdTe heterostructure in relation with the reflux time

In Figure 4 normalized PL spectrum for CdSe nucleus and CdSe/CdTe heterostructure aliquots is showed.

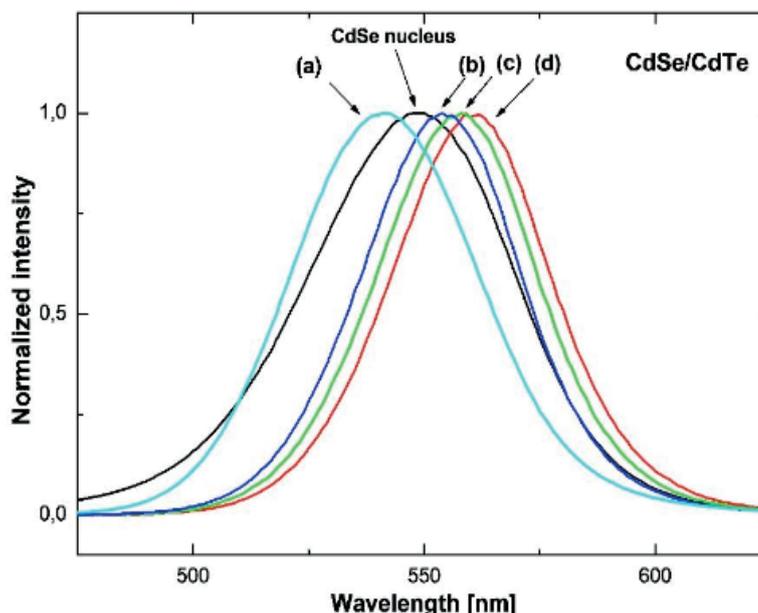


FIG. 4 Normalized PL spectra for core CdSe and CdSe/CdTe heterostructure.

It is observed that the PL peak shifts with the increased size of the nanocrystals, however, just for the first aliquot a blue shift was observed in relation with the PL peak associated with the CdSe nucleus. This behavior is because at the initial stage (first 15 min reflux) before the consolidation of the CdTe shell, CdSe_(1-x)Te_x structures are formed around the CdSe core, these structures are characterized by producing the displacement for blue emission peak. It was also noted that after this time the thickness of the CdTe shell and deterioration of the PL intensity increased. Table 2 shows a summary of the optical properties of CdSe/CdTe heterostructure

Heterostructure	Rflx t (min)	λ_{ABS} (nm)	R (nm)	Eg-Exp (eV)	Thic - S (nm)
CdSe/CdTe RC = 2.54 nm (500 nm)	15	504	2.62	2.36	0.04
	30	511	2.69	2.35	0.11
	60	516	2.75	2.33	0.17
	90	521	2.81	2.28	0.23

Table 2. Parameters obtained from absorption and emission spectra for CdSe/CdTe heterostructure

RC: Core radius, Rflx t: Reflux time, λ_{ABS} : absorption peak wavelengths R: Nanocrystal radius, Eg-Exp: Optical Gap, Thic-S: Thickness of the shell.

The electrochemical experiments were carried out using potentiostat AUTOLAB PGSTAT 204 (Metrohm Autolab, Utrecht, Netherlands) equipped with a personal computer for data storage and processing. Cyclic voltammetry (CV) was performed in a conventional three-electrode cell with 10 mL of supporting electrolyte. Glassy carbon electrode was used as a working electrode, Ag/AgCl/KCl_{sat} as reference electrode and a 0.5 mm diameter platinum wire as the auxiliary electrode. All electrochemical

measurements were performed in phosphate buffer (27 °C) at 0.1 V/s.

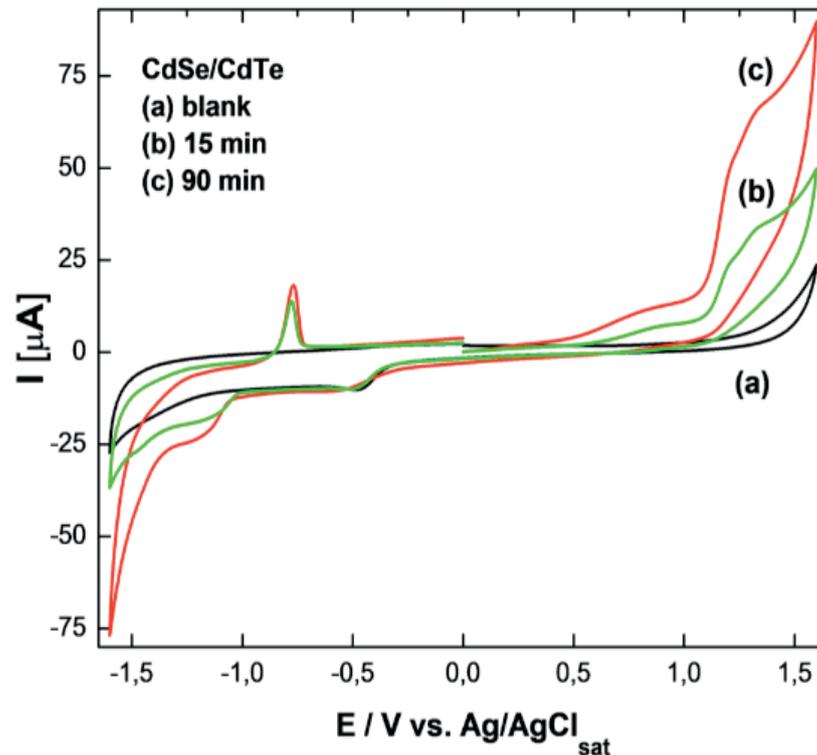


Fig. 5a. Cyclic voltammograms for CdSe/CdTe heterostructure

Figure 5a and 5b show cyclic voltammograms recorded with CdSe/CdTe and CdTe/CdSe respectively. In a typical CV measurement of nanocrystals, the oxidation of the nanocrystals provides an anodic peak, which corresponds to the abstraction of an electron from the valence band (VB), while reduction of the nanocrystals, corresponding to the addition of an electron to the conduction band (CB), provides a cathodic peak. As the size of the nanocrystal decreases, the cathodic and anodic peaks are expected to shift toward more negative and positive potentials respectively. Thus, the size of the quantization effect can readily be confirmed. In the present investigation, the charge transfer can be viewed as a formation of the noninteracting electron-hole pair. The potential difference between cathodic and anodic peaks is correlated to the single-particle or quasi-particle gap. The peak separation observed in Figure 5a for the sample refluxed at 90 min (CdSe/CdTe) was 2.38 eV, which is consistent with the optical gap since the difference between the values was only 4%.

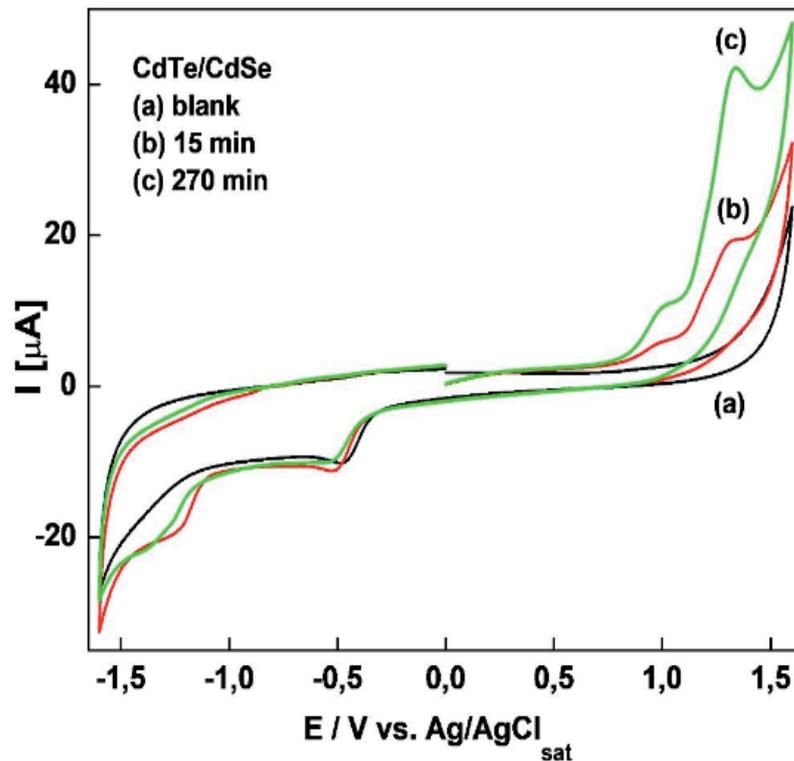


Fig. 5b . Cyclic voltammograms for CdTe/CdSe heterostructure

From Figure 5b, it was also calculated the peak separation for the sample refluxed at 270 min (CdTe/CdSe) and the value was 2.56 eV, which corresponds only to 12% of difference compared to optical gap. Therefore, these results confirm that the band structure parameters determined from CV measurements are in good agreement with the values obtained from UV-Vis spectroscopy, showing great reliability between the techniques.

4 | CONCLUSIONS

We have synthesized CdTe /CdSe and CdSe /CdTe semiconductor nanocrystals in colloidal solution. We observed that in nanocrystals with CdTe/CdSe heterostructure the developing of the thin CdSe shell improves the surface, optimizing the PL. In these heterostructures, the radius increase of 1.88 nm to 2.36 nm after 270 min reflux and the maximum thickness of the shell was 0.48 nm. On the other hand, In the nanocrystal with CdSe/CdTe heterostructure, the radius increase of 2.54 nm to 2.81 nm after 90 min of reflux and the maximum thickness of the shell was 0.23 nm. Finally, we have verified that the nanostructuring process of CdSe/CdTe nanocrystals starts with the formation of alloy Ternary CdSe(1-x) Tex.

5 | ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge the Brazilian financial agencies CNPq, CAPES and FAPEMIG. M. A. G. B. acknowledges FAPEMIG grants CEX-APQ-00753- 18.

REFERENCES

- BRUCHEZ, M.; MORONNE, M.; GIN, P.; WEISS, S.; ALIVISATOS, A. P. **Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels**. *Science*, v. 281, p. 2013–2016, 1998.
- EMBDEN, J. V.; JASIENIAK, J.; GOMEZ, D. E.; MULVANEY, P.; GIERSIG, M.; **Review of the Synthetic Chemistry Involved in the Production of Core/Shell Semiconductor Nanocrystals**. *J. Chem.*, v. 60, p. 457–471, 2007.
- HANGARTER, C. M.; DEBNATH, R.; HA, J. Y.; SAHINER, M. A.; REEHIL, C. J.; MANNERS, W. A.; JOSELL, D. **Photocurrent Mapping of 3D CdSe/CdTe Windowless Solar Cells**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, n. 18, p. 9120-9127, 2013.
- HINES, M. A.; GUYOT-SIONNEST, P. **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals**. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 468–471, 1996.
- KARTOPU, G.; WILLIAMS, B. L.; ZARDETTO, V.; GÜRLEK, A.K.; CLAYTON, A. J.; JONES, S.; KESSELS, W. M. M.; CREATORE, M.; IRVINE, S. J. C. **Enhancement of the photocurrent and efficiency of CdTe solar cells suppressing the front contact reflection using a highly-resistive ZnO buffer layer**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 191, p. 78-82, March 2019.
- KIM, S.; FISHER, B.; EISLER, H. J.; BAWENDI, M. **Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe (Core/Shell) and CdSe/ZnTe (Core/Shell) Heterostructures**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n.38, p. 11466-11467, 2003.
- PIETRYGA J. M.; PARK, Y. S.; LIM, J.; FIDLER, A. F.; BAE, W. K.; BROVELLI, S.; KLIMOV, V. I.; **Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots**. *Chem. Rev.*, v. 116, n. 18, p. 10513-10622, 2016.
- PRADO, S. J.; TRALLERO-GINER, C.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E., **Optical transitions in a single CdTe spherical quantum dot**. *Physical Review B*, v. 68, p. 235327, 2003.
- REISS P.; PROTIERE M.; LI, L.; **Core/shell semiconductor nanocrystals**. *Small*, v. 5, p. 154–168, 2009.
- ROGACH, A. L.; GAPONIK, N.; LUPTON, J. M.; BERTONI, C.; GALLARDO, D. E.; DUNN, S.; PIRA, N. L.; PADERI, M.; REPETTO, P.; ROMANOV, S. G.; O'DWYER, C.; TORRES, C. M. S.; EYCHMÜLLER, A. **Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals**. *Angew. Chem. Int.*, v. 47, p. 6538–6549, 2008.
- SMITH, A. M.; NIE, S. **Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering**. *Accounts of chemical research*, v. 43, n. 2, p. 190-200, February 2010.
- ZHAO, J.; ZHONG, D.; ZHOU, S. **NIR-I-to-NIR-II fluorescent nanomaterials for biomedical imaging and cancer therapy**. *J. Mater. Chem. B*, v. 6, p. 349-365, 2018.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo

MSc, Pos-graduating program in Health Science,
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte Natal-RN

Laís Albuquerque Vasconcelos

DDS, Department of Dentistry, Universidade
Federal do Rio Grande do Norte Natal-RN

Clodomiro Alves Junior

PhD, Department of Materials Engineering,
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte Natal-RN

Jussier Oliveira Vitoriano

DDS, Department of Materials Engineering,
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte Natal-RN

Hugo Alexandre de Oliveira Rocha

PhD, Department of Biochemistry, Universidade
Federal do Rio Grande do Norte Natal-RN

Moacir Fernandes de Queiroz Neto

MSc, Department of Biochemistry, Universidade
Federal do Rio Grande do Norte Natal-RN

José Sandro Pereira da Silva

PhD, Department of Dentistry, Universidade
Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

sputter cage was used for titanium surfaces to improve their biocompatibility with human tissue.

Materials & Methods: The investigation of the biological response of this nitrided surface when in contact with cells with osteogenic potential is essential when you want to use this process in the manufacture of implants. Thus were evaluated in vitro the initial phenomena that culminate in osseointegration of implants, the main adhesion, proliferation and production of alkaline phosphatase from cells of the dental pulp focus. The physicochemical characterization of the surface of TiN was carried out by X-ray diffractometer, atomic force microscopy and wettability tests for determining the static contact angle. **Results:** Cell adhesion was enhanced by surface treatment plasma cathode cage being significantly greater adhesion on the surfaces nitrided TiCN compared with the plate surface.

Conclusions: Moreover, deposition of collagen fibers with production of alkaline phosphatase allows us to infer that there was a differentiation of cells of the dental pulp source in osteoblastic cells.

KEYWORDS: Alkaline phosphatase, Dental pulp, Plasma nitriding, Stem cells, Sputtering cage.

ABSTRACT: Introduction In this study a new method for plasma nitrided called discharge

1 | INTRODUCTION

Since the 60s, when the discovery of osseointegration phenomenon by Swedish doctor Branemark, materials science has been active in seeking a biocompatible material with the biological fluid that allows the complete rehabilitation of the individual. For this purpose, commercially pure titanium (cpTi) and its alloys have proven the materials of choice for forming contact with the air a thin oxide layer (TiO₂), biocompatible with human tissue and reduces the corrosion phenomenon material, besides influencing cell adhesion to the implant surface which is essential for osseointegration of implants. However, the TiO₂ film has vacancies that in contact with the environment are easily filled with contaminants that interfere with cell adhesion (ANSELME, 2000; TAVARES et al., 2009).

Cell adhesion and the consequent proliferation and differentiation in the titanium surface occur by the expression of molecules of the extracellular matrix and transmembrane molecules that bind to specific sites of macromolecules adsorbed on the surface according to the topographical features that these feature (MARTIN et al., 1995; DELIGIANNU et al., 2001). In particular the phenomena of surface energy, wettability and surface roughness that can be modified by the surface treatments that seek to perfecting mechanical features of titanium with surface properties desired to interface with biological phenomena. Among the surface modification processes we can mention the changes by anodizing electrochemical, ion implantation and plasma treatments, among others (KAWAI et al., 2004; CHIANG et al., 2009).

The nitriding technique of plasma sputtering cage allows the deposition of thin and uniform films on various substrates through the effect of hollow cathode, which occurs in the holes of a metal cage, with which are produced titanium compounds by plasma interaction surface of holes being subsequently deposited in an electrically insulated substrate (ALVES et al., 2003). This technique is considered an environmentally clean technique does not cause damage to the environment and a cool technique for allowing the surface treatment at low temperatures, in view of the high temperatures change the homogeneity of surface (MARANDA e NOWAKOWSK, 2006). The thermochemical treatment by plasma cathodic cage allows the formation of TiN_x films (nitridation), TiN_xO_y (oxidonitretação) and TiN_xC_y (carbonitretação) depending on the plasma atmosphere of the variation by the variation of flow of various gases such as Ar + N₂ + H₂ and Ar + N₂ + CH₄ + N₂ + Ar and O₂, respectively. The insertion nitrogen ions on the surface allows the formation of a titanium nitride film (TiN_x) with high anti-corrosive and biocompatible potential.

From the insertion of implants in the surgical bed a cascade of biochemical and molecular events is initiated and culminate in the differentiation of undifferentiated mesenchymal cells into osteoblasts that will synthesize the collagen matrix precursor of bone tissue. Undifferentiated mesenchymal cells (MSCs - mesenchymal stem cells) is a stem cell sub-group whose origin sites raise numerous research and its function

is related to the repair processes and tissue healing (HUANG et al., 2009). They differ primarily of embryonic stem cells (ESCs - embryonic stem cells) for these come from embryos with the possibility of differentiation in hundreds of cell types, but which, however, have a high potential for transformation into teratomas and its use promotes numerous ethical conflicts and religious (GRONTHOS, et al., 2002). The MSCs, however, are pluripotent and have less restrictive factors in their research with equal potential to give rise to osteogenic cells, chondrogenic, adipogenic, myogenic, neurogenic, among others and the knowledge gained from its development profile parameter is compared to adult stem cells found in other tissues and organs such as adipose tissue, cord blood, liver, brain, and enamel organ (HUANG et al., 2009).

Recently, the development and dental growth have been associated with adult stem cells and the isolation of these cells in the pulp tissues (DPSCs), periodontal ligament (PDLSCs), apical papilla (SCAPs), dental follicle (DFPCs) and exfoliated deciduous teeth (SHED) was demonstrated. The DPSCs (dental pulp stem cells), forming heterogeneous colonies with different sizes and cell morphology, capacity for self-renewal (9), proliferative potential and differentiation (HARADA e OHSHIMA, 2004). Furthermore, they demonstrated in vivo the formation of dentinogenic material and therefore suggest the possibility of recovering the dental tissues, correction palate, periodontal structures and perhaps a complete replacement of a tooth, and as the extrapolation to use these autologous cells in the formation of hybrid biomaterials and tissue recovery at high potential to differentiate in vitro in different tissues (WADDINGTON et al., 2009).

The aim of this study was to evaluate the influence of titanium nitride film deposited on titanium surface by plasma nitriding in cathodic cage behavior of undifferentiated mesenchymal cells from dental pulp.

2 | METODOLOGY

2.1 Samples Surface Treatment Protocol

Samples of commercially pure titanium type II (cpTi II) com 19mm diameter and 1.5 mm thick initially passed by metallography process in sanding and polishing of silicon carbide colloidal silica and hydrogen peroxide solution. Cleaning was performed with enzymatic detergent RiozymeBive neutral gold diluted to 5% (v \ v) distilled water, sequentially in ultrasound for 10 minutes for each solution. The samples were divided into two groups, the positive control group consisting of polished samples and the experimental group comprised of samples submitted to the processing plasma in a hermetically sealed chamber, where an anode at the top and a polarized cathodically base, upon which it was placed an alumina disc to isolate the sample and over this titanium disks were placed. Around the disks was placed in a cathodic cage and the overlying cover this. Initially, a vacuum was made in the reactor to a pressure

of 0.008 mbar and was introduced hydrogen with a flow rate of 12sccm as a carrier gas of impurities to a 0,2mbar pressure, current of 0.10 milliamp (mA) and 914V, constant temperature of 200 ° C for 20 minutes. Next, nitrogen (N₂) was introduced to 3sccm atmosphere until a stable work around 0,865mbar, 0.38 mA, 831V and 450C temperature. The temperature was monitored by a thermocouple chromium-aluminum-contact with the sample port and controlled by continuously varying the voltage and current between the electrodes. Under these conditions of constant pressure and temperature, the samples were nitrided for 60 minutes and the plasma atmospheres% H₈₀ N₂₀% following a gas flow 15sccm was monitored by mass spectroscopy. Then the samples were sterilized by gamma ray at the Institute of Weights and Measures (IPEN) in the state of Pernambuco in a total 25 kGy of radiation released in average doses of 8,9KGy / h.

2.2 TiN Film Analysis

The positive control group (n = 3) and the experimental group (n = 3) were analyzed by atomic force microscopy, carried out in the Center for Studies in Oil and Natural Gas (NEPGN) / UFRN and testing wettability by determining the static contact angle of the sessile drop technique or by a goniometer developed in Materials Processing Laboratory Plasma UFRN. Water and glycerol were used to obtain the polar and dispersive components, respectively, and determining the surface tension. They were analyzed with the software Pinnacle Studio QuickStart version 8, with the acquisition of photographic images after 60s drop deposition. The mean and standard deviation were performed in SurfTens program and are shown in Table 1. A sample of the positive control group and a sample of the experimental group were analyzed by the diffractometer X-ray in a configuration with incidence beam 5° (five degrees), radiation CuK λ and scan angles between 30 and 80°, steps from 0 02 and a time of 0.6 seconds per step at a rate of 2 / min. The phase identification was made based on existing chips crystallographic literature for metal alloys.

2.3 Obtaining cell groups

Two human teeth of the third molars group, which would be discarded after surgery from a 32-year-old patient, male, were used for obtaining the undifferentiated mesenchymal cells in the coronary and radicular pulp after extraction atraumatic with careful surgical protocol, using conventional surgical techniques and following the rigorous aseptic techniques. The patient was made aware of the importance of research and its acquiescence was established by signing the Consent and Informed (ICF), previously approved by the Research Ethics Committee of the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) to conform with operational criteria of the National Research Ethics Commission.

Access to the pulp chamber occurred complete odontosecção the crown and root, followed by removal of the coronary pulp by instrumental Lucas and instrumentation of

the root canal with K No. 15 file, to remove the root pulp formed respectively, DPCSs-C groups (dental pulp stem cells coronary) and DPCSs-R (dental pulp stem cells root). Both groups were immersed in falcon tube with α -MEM and transported aseptically ice for Biotechnology Laboratory of Natural Polymers (Biopol) where they were subjected to enzymatic digestion with 6mg / ml collagenase I (Gibco, USA), and 8mg / ml dispase (Gibco, USA), diluted in 2ml of PBS. The suspension was centrifuged at 1200 rpm for eight minutes and the supernatant removed, allowing the precipitated cells were suspended and cultured in small bottles containing basic medium α -MEM (Cultilab, Brazil) supplemented with 15% fetal bovine serum, FBS (Cultilab, Brazil). The cultures were maintained at 37 ° C in 5% CO₂ until they reached 70-90% confluency, with change of medium every three days. In subculture, the basic medium was removed and the plates then added 2 ml of Trypsin / EDTA (0.25% trypsin containing 1 mM EDTA - Cultilab, Brazil). The cell suspension was placed in conical tube with the same volume of α -MEM supplemented with 15% FBS in order to inactivate the trypsin and centrifuged, and the supernatant removed and the cells resuspended in α -MEM medium. A suspension rate of DPCSs-C groups and DPCSs-R in the third passage they were separated for counting in Neubauer chamber and determination of cell viability.

2.4 Behavior of cell groups DPC Ss-C and D'CSs-R

Cells coronal pulp and root pulp taken from bottles fourth passage were plated in triplicate respecting the count 10³, 2x10³, 4x10³, 6x10³, 8x10³, 1x10⁴, 1,2x10⁴ cells / well in 96 well plates to an accompaniment seven days of cell growth as a function of cell density with change of media every three days. The analysis was performed by quantitative test of metabolic reduction of MTT (3- [4,5-dimethyl-thiazol-2-yl] -2,5-diphenyltetrazolium bromide) Aldrick 98% at a concentration of 1mg / ml of alpha medium MEM without FBS (fetal bovine serum) which results in the production of formazan crystals inside the cells. After 4h, cells were lysed by ethanol BP and the absorbance of release of the crystals was measured on a Biotek ELISA equipment.

2.5 Adhesion and proliferation of cell groups DPS-C and D'CSs-R

A cell density of 6,33x10³ cells / well coming from the coronal pulp and root pulp alone were plated in triplicate for the adhesion assays (7 pass) and cell proliferation (3rd pass). The cpTi II polished was used as a positive control surface and the plate has formed the negative control of the assay, when compared to the titanium surface nitrided by plasma sputtering cage. Cell adhesion was measured 3h after the plating staining method by crystal violet 0.2% in 2% ethanol. After 5min contact with the solution the disks were rinsed with PBS to remove excess reagent and immersed in a lysis solution composed of 50% ethanol and 0.1M sodium citrate, which promoted lysis and subsequent release of absorbed reagent by the cells.

Cell proliferation on the surface of cpTi-polished disc (positive control), cpTi-nitrided (case) and plate (negative control) was measured at 24h, 48h and 72h by MTT

method, following the methodology previously described for analysis of cell behavior. The absorbance in each case was analyzed in Elysa -Epoch Biotek meter when 3ml Half of each sample was distributed in three wells of a 96 well plate in the total number of 9 results for each group analyzed and average results of the analyzes of each group are described in chart 1 and chart 2a, b and c for cell adhesion and proliferation, respectively.

2.6 Differentiation of cell groups DPCSs-C and DPCSs-R

Cell differentiation was assessed by plating in triplicate $6,33 \times 10^3$ cells / well DPCSs-C and DPCSs-R in 12-well plates containing groups: positive control, and negative control case. Initially the cells were plated in MEM- α medium that after 24 hours was replaced with 750 μ l of differentiation medium StemPro® Osteogenesis Differentiation Kit Invitrogen GIBCO at a ratio of 90ml of the base medium, 10ml of additional means and 50mL of Sigma A5955 Antibiotic. The absorbance of the alkaline phosphatase is directly proportional to the enzymatic activity of cell groups and analyzed at 7, 14 and 21 days. The culture media of the wells were removed and added to eppendorf tubes for analysis by the kinetic method of fixed time and measurement end point, as recommended in the kit protocol Alkaline Phosphatase Invitrogen. Absorbance was read in a spectrophotometer DR 5000 Hach and linearity calculations phosphatase, represented in the equation below, they were measured by dividing the test absorbance by standard absorbance multiplied by the calibration factor determined by the method.

The equalization of the data was defined by the product of the division of alkaline phosphatase values for the resulting proteins dosagetotals obtained by the Bradford method based on the color change of Brilliant Coomassie Blue G-250 in a track of 590nm. For the total protein content of an aliquot removed from the test means 7, 14 and 21 days were added to test tubes and diluted with distilled water 1:20. Subsequently, 1 μ l of Bradford reagent at a ratio of 1: 4 with distilled water, was added to the test tube.

For analysis by optical microscopy confocal 4 titanium disks, 2 discs of the positive control group and 2 group disks case were cultured with DPSCs-C and DPSCs-R for 21 days in the middle of osteogenic differentiation and subsequently stained with Picro solution -Sirius Red (Direct Red 80). Initially, the samples were immersed in hematoxylin for 8 min and washed in distilled water until complete removal of excess dye. The Picro-sirius red solution was deposited on the surface of the discs and these were incubated for 60min at room temperature. An acid water solution (5ml of acetic acid in 1 liter of distilled water) was used to wash the samples were then dehydrated in ethanol PA.

2.7 Statistical analysis

Data were analyzed by Anova single factor for identification of variance between groups, p-value <0.1 is considered significant and the analysis by T-Student between

two samples assuming unequal variances between samples when p values < 0.05 were considered significant. The correlation between the data analysis was established by Pearson (Pearson's r) where $r = 1$ product showed a direct correlation, $r = -1$ products demonstrated an inverse correlation $r = 0$ it shows that a variable does not depend linearly on another.

3 | RESULTS

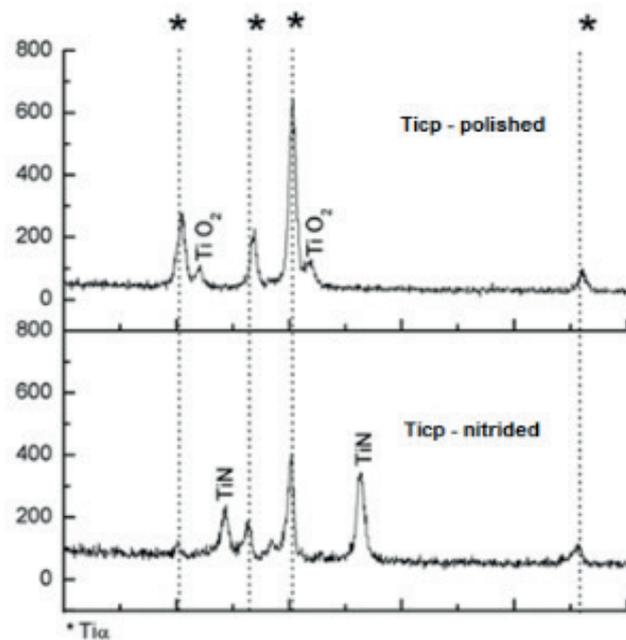


FIGURE 1- TiN film analysis graph diffraction of x-ray.

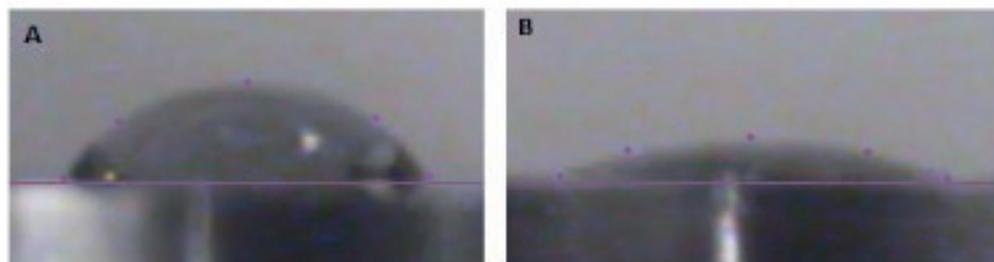


FIGURE 2 - Sensitivity drop technique wettability tests

samples	water	δ	glycerol	δ	γ_s^p	γ_s^d	γ_s
AM1	69,66	0,9	67,75	0,8	23,45815	9,60547	33,06362
AM2	70,05	0,5	68,41	0,5	23,53790	9,22243	32,76033
AM3	69,48	0,9	70,28	0,7	26,90032	6,74517	33,64549
AM4	19,35	0,96	19,97	0,61	54,01254	15,30871	69,32124
AM5	15,68	1,04	20,55	0,53	57,65684	13,61463	71,27146
AM6	18,83	0,94	23,22	0,67	56,84814	13,28163	70,12977

TABEL 1 - Wettability values and surface energy.

Ticppolished	Ticpnitrided
--------------	--------------

	AM 1*	AM 2*	AM 3*	AM 4*	AM 5*	AM 6*
Ra	0,9990	0,7730	1,2110	11,6860	12,6730	10,1710
Rz	29,1370	21,6790	21,4960	142,4170	120,8480	97,2060
Rzjis	12,3500	8,0260	7,5970	60,7110	54,2120	43,7270
Rq	1,4790	1,1290	1,5660	14,7630	15,7820	12,6040
Rp	24,1520	15,2430	15,9500	85,3210	65,5980	50,2010
Rv	4,9850	6,4360	5,5460	57,0960	55,2490	47,0050

TABEL 2 - Roughness analysis table by AFM. * lengthX 5.00[um]/lengthY 5.00 [um]/surface 25.000 [(um)2]/values in [nm]. AM - samples.

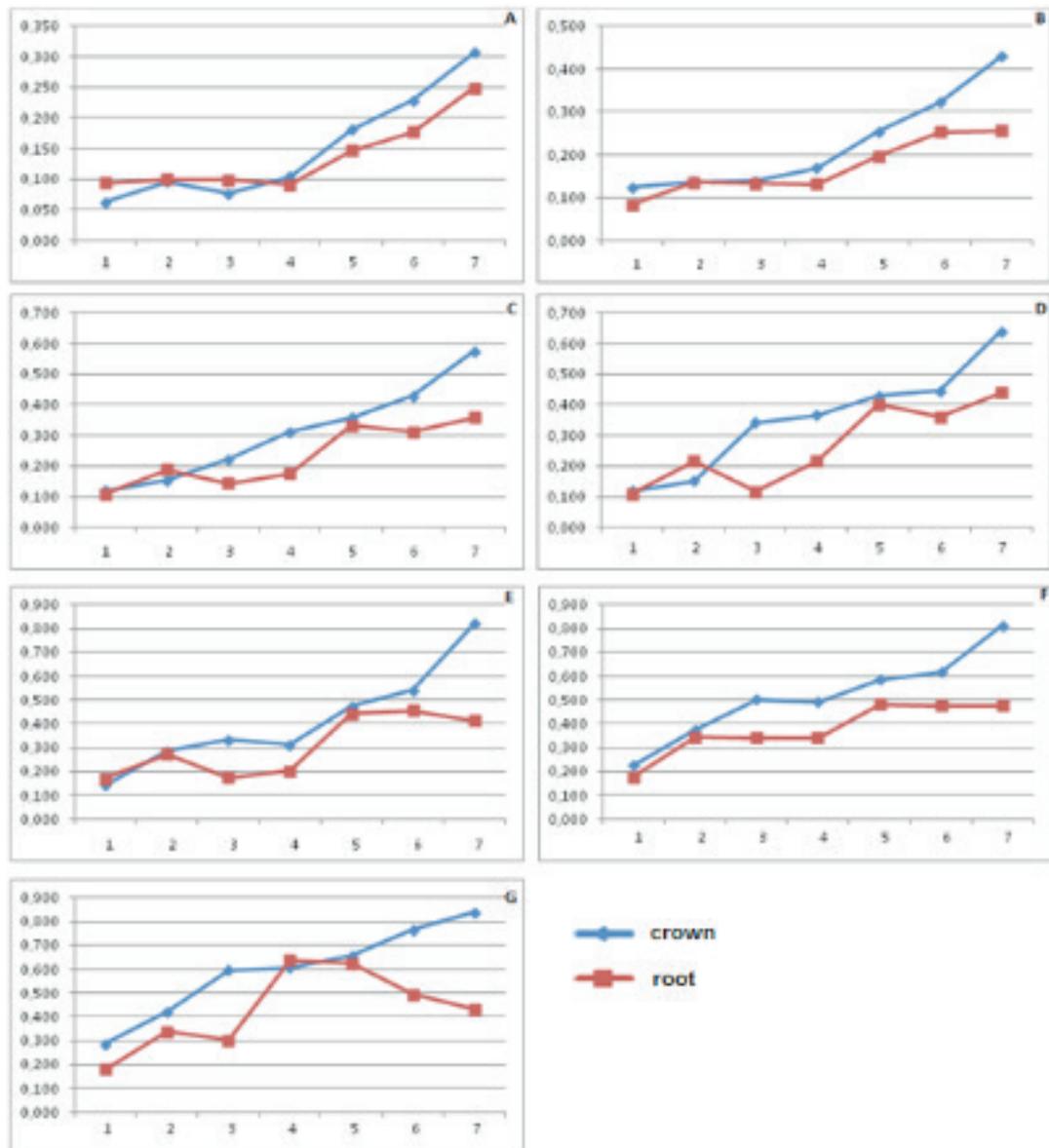


FIGURE 3 - Cellular behavior analysis charts. The cell density = 103 B = cell density of 2x103. C = cell density of 4x103. D = cell density of 6x103. E = cell density of 8x103. F = cell density of 104 G = 1,2x104 cell density.

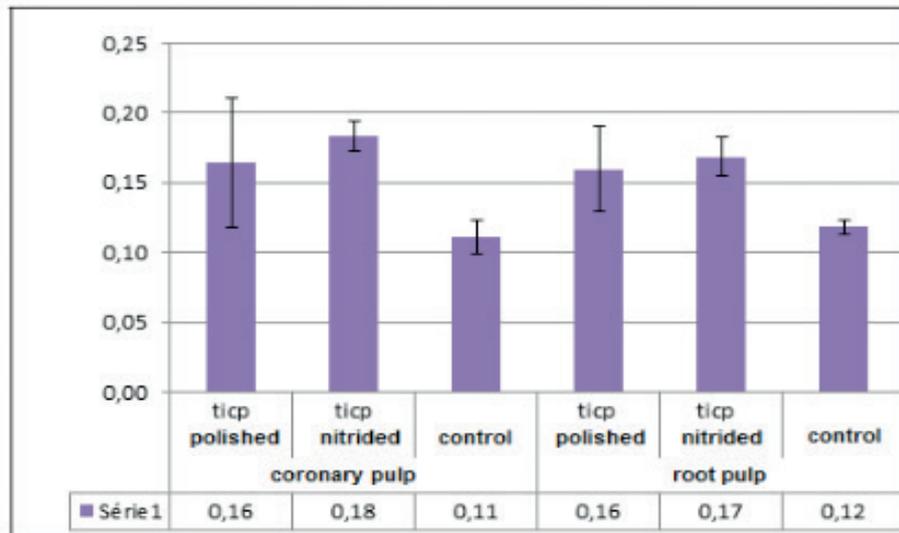


FIGURE 4- Graph of cell adhesion after 3h plating.

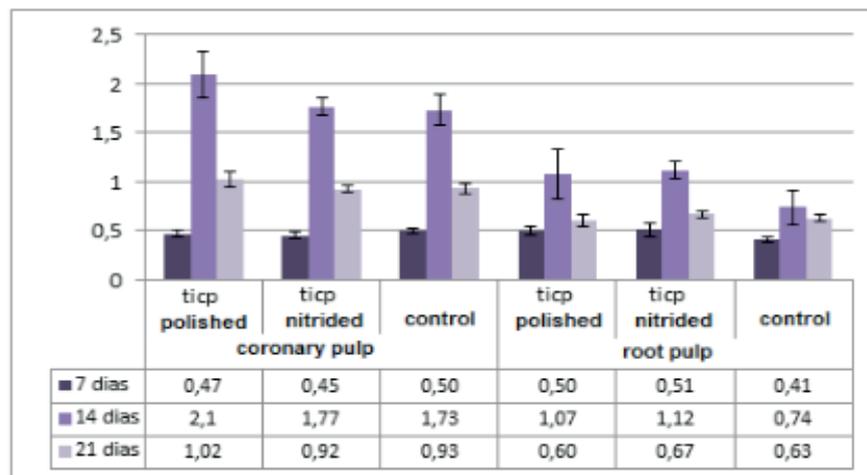


FIGURE 5- Graph of cell proliferation.

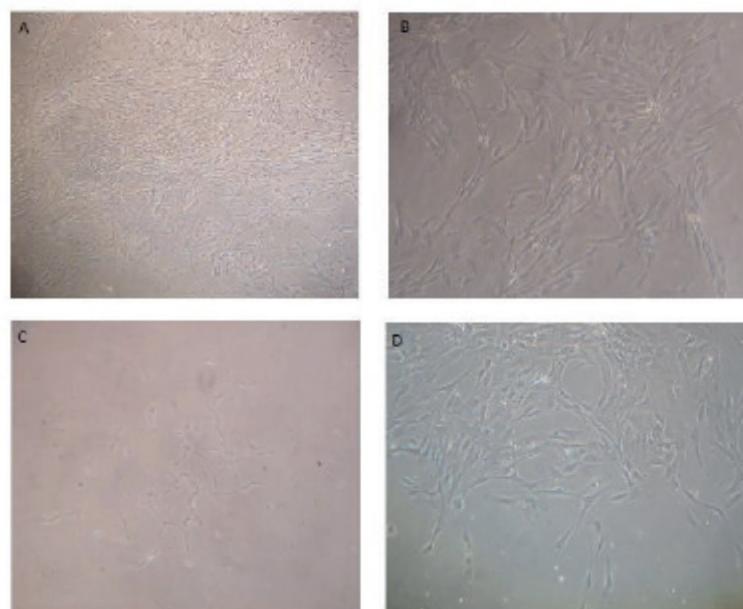


FIGURE 6 - Optical microscopy of DPSCs-C (A and B) and DPSCs-R (C and D). Magnification 100x (A and C) and 500X (B and D)

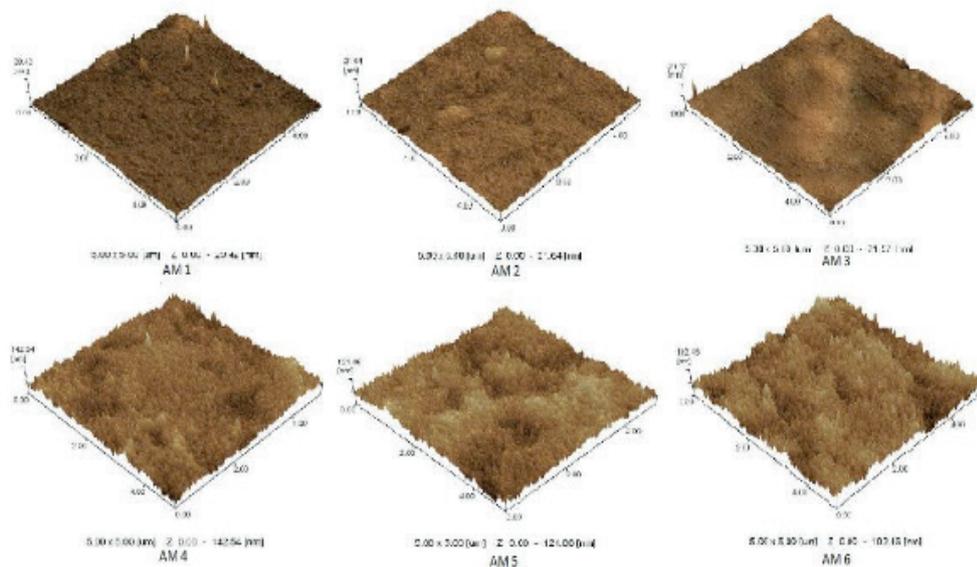


FIGURE 7 - AFM analysis of polished titanium surfaces (AM 1; AM2; AM3) and plasma nitrided titanium surfaces (AM4; AM5; AM6).

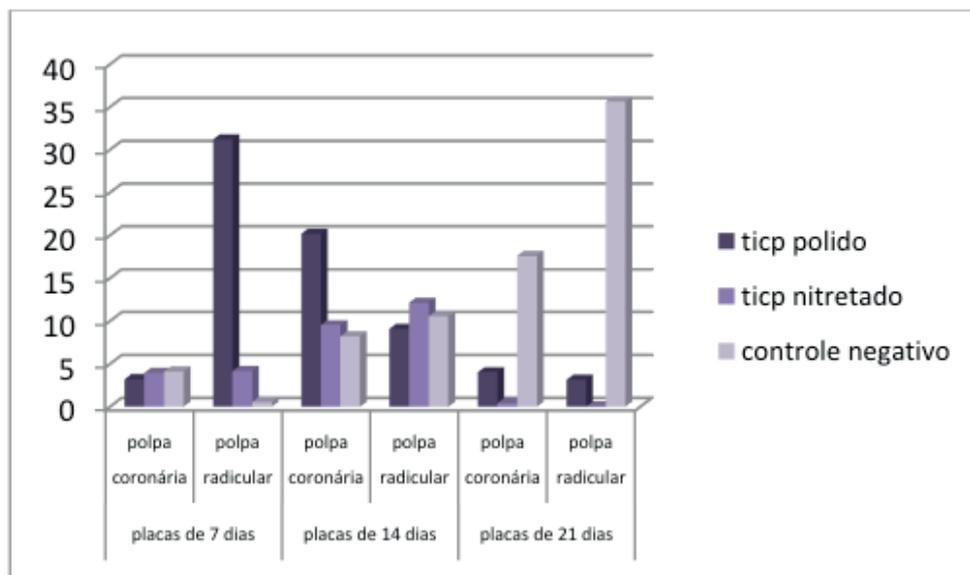


FIGURE 8 - Osteogenic Differentiation Potential

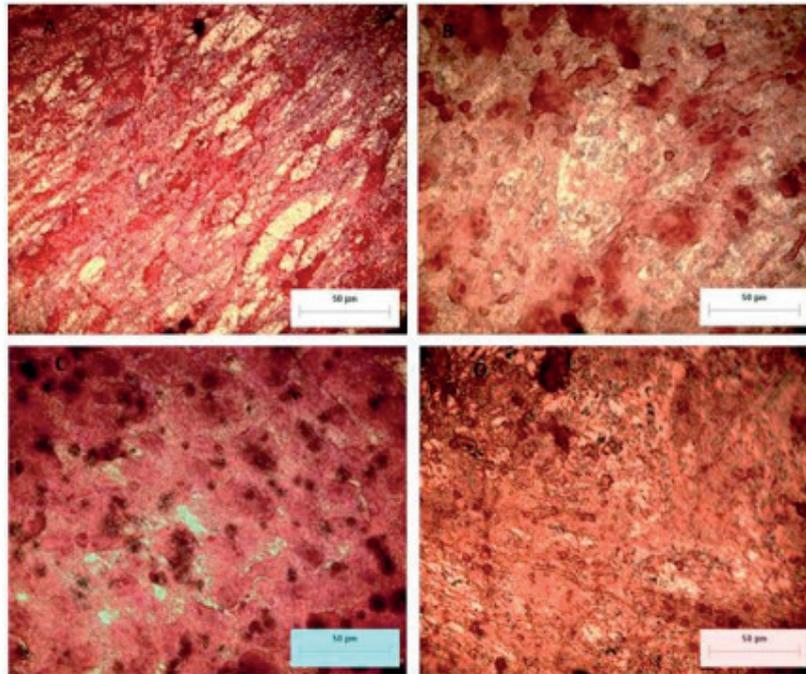


FIGURE 9. Optical microscopy of picocircius red staining 21 days after plating. A- cpTi polished DPSCs II-C; B- cpTi II nitrided DPSCs-C; C cpTi polished DPSCs II-R; D-II cpTinitrided DPSCs-R.

4 | DISCUSSION

The enamel organ development is determined by the interaction between the mesenchymal oral tissue and ectodermal cells derived from the neural crest, which can interfere in the characteristics of DPSCs (KAWAI et al., 2004; TAVARES et al., 2009). Himunoistoquímico studies and RT-PCR showed the mesenchymal DPSCs the expression of stro-1 factor and positive vimentin, and the cells with LANGFR markers indicative of embryonic neural cells additionally expressed the CD105 and Notch 2 markers which confirm the presence of different strains of stem cells in the pulp dentária. However, research with DPSCs is still quite immature and questioned even if the stem cells were present in the pulp tissue or would come from the vascular circulation (ALVES et al., 2003; MARANDA e NOWAKOWSKI, 2006).

The coronal pulp originates from the dental papilla, while the root pulp comes from the apical papilla, soft tissue located at the apex of the permanent teeth developing and from which the SCAPs, which could highlight the differences and similarities found between coronary DPSCs and root in vitro. The origin of this difference can be related to the continuous development of the apical papilla for root formation, necessitating cells more undifferentiated potential, while the cells in the coronal pulp would act only as stockers post-injúria odontoblasts in the process of formation of reparadora dentin (MARANDA e NOWAKOWSKI, 2006) . In response to stimulation of osteogenic cells apical papilla (SCAPs) expressing CD24 which has not been found in BMSCs or DPSCs. Stem cells have the potential of adipogenic differentiation, chondrogenic and osteogenic were isolated from the roots of two incisors indicating the endodontic

treatment four days after trauma and automobile compared to stromal cells exfoliated deciduous teeth. PCR reactions were performed to identify stem cell markers and differentiation markers. The two sources of cells demonstrated the presence of stem cell markers and differentiation capacity similar to BMSCs (presence of CD29 markers, CD90 and CD105), however, exhibited reduced expression of CD14, CD34 and CD45, which are markers specific for cells hematopoietic stem (DELIGIANNI et al., 2001; KAWAI et al., 2004). This work shows the presence of stem cells in the root pulp, and the possibility of extrapolation of obtaining stem cells, and the third molars indicating extraction and primary teeth to permanent teeth that have experienced trauma, without bumping into ethical factors can contradict the procedimento (HARADA e OSHIMA et al., 2004).

The DPSCs human cultures were investigated for their viability and cell vitality, morphology, cell adhesion and proliferation, mineralization capacity, as well as the interference imposed on these characteristics by the difference of location between coronary and root pulp. The research was conducted by inverted microscopy for analysis of cell morphology and by the use of commercial kits for the detection of the formation of mineralized foci. The research results demonstrated the presence of multipotent cells in both pulp tissues, especially the above results and better characteristics in radicular pulp tissue (HUANG et al., 2009).

In this study cell viability demonstrated in the count results in a Neubauer chamber, represented by values of $10,9 \times 10^6$ and $4,79 \times 10^6$ in the case of coronary cells and root cells, respectively, reflects a rapidly developing coronary forward cells to pulp cells roots which have grown about two times less and visually showed a sparse spread over the bottle, while the coronal pulp cells expanded on the entire surface (fig. 3 and 6). However, coronary and radicular pulp cells have a similar initial proliferation (Fig. 3) with the exception of the concentration of $1,2 \times 10^4$ in which cells derived from the coronal pulp had a significantly higher growth compared to cells of the radicular pulp evidenced by average results 0.2863, 0.1803 and a standard deviation of 0.0366 and 0.005, respectively. This behavior, which was repeated throughout the experiment and leads us to realize a higher development of coronary cells with cells of the root pulp and which is accentuated when in higher densities (fig.6). Furthermore, the cells of the radicular pulp had a proliferation with cell death (Fig.3) or plateau formation around the second and 4th days and again rising generally around the 3rd and 5th days. Coincidentally, these events occur synchronously to the period established for the exchange of culture medium and indicate a higher adjustment of coronary cells continue to proliferate linearly and more homogeneous regardless of the decrease of nutrients in the medium or the cell density.

The deposition of TiN films increases the biocompatibility of the titanium substrate by raising anti-corrosive effects of metal in contact with biological fluids. The bombardment of the surface with nitrogen ions enabled the formation of TiN in the analyzed samples and reduction of TiO_2 and $\text{Ti}\alpha$ peaks, as seen in Fig.1. The film

formed modified surface topography and roughness changed as shown by average values Ra of 0.994 \pm 0.22 and \pm 1.26 \pm 11.510 for samples nitrided and polished cpTi (tab -2), respectively and $p = 0.0004$ (t-student test) demonstrating a significant difference in values roughness. The Ra values are commonly used for indicating the average values of the variation of the peaks and valleys from the mean line of the imaginary surface profile. These values give us a partial analysis of the topography, and its completion can be obtained by dividing the value of Rp, the peak value analysis by Rz, the average roughness obtained in five unit meas. The product of this equation allows us to evaluate the topography of the surfaces showing the outline of peaks present, while the samples of polished cpTi II had an average value of 1.33 and samples nitridedcpTi II showed a mean value of 1.82, both of \pm 0.01 and $p = 0.082$ (student's t test), showing that there is a significant difference in the topography of the samples by the formation of more pronounced peaks on the surface of the nitrided samples, as well shown in the fig. 7.

The topographical and chemical properties of surfaces of materials determine the protein adsorption on the surface and thus determine the cellular interactions with the biomaterial. The cell adhesion phenomenon is determined by an initial, immediate phase of water adsorption on the surface followed by deposition of intrinsic proteins of the extracellular matrix and the quality of the primary phenomenon for the development of cell attachment stage involving physico-chemical bonds and strength Vander Waals ionic strengths, as well as cell adhesion phase itself that occurs in the long term by the expression of cell membrane proteins, especially the integrins family proteins and influence the morphology, cell proliferation and differentiation (ANSELME, 2000).

The variation in surface roughness increases the surface area available for cell attachment changing the proliferation, differentiation and production of extracellular matrix by determining the phenotypic expression of osteoblastic cells this factor is extensively associated with the tissue response in vitro and in vivo however, there is disagreement on the choice of the roughness with osteoblastic cells genotype, although it recognized its potential to distinguish different roughness of surfaces and different topographies similar roughness (HUANG, 2005).

The ANOVA analysis of cell adhesion data after three hours shows that there is variance between the adhesion of cell groups of coronary pulp cpTi polished, nitridedcpTi and negative control with $p = 0.06$ and the root pulp groups with values $p = 0.01$. Following statistical analysis by t-student difference was found between the samples nitridedcpTi and the negative control group showed average of 0.18 and 0.11, respectively and $p = 0.0004$ between cells coronal pulp and 0.17 and 0.12 respectively and $p = 0.01$ between cells of the radicular pulp, demonstrating that the nitrided surface altered cell adhesion when compared with the plastic surface which constituted the negative control group.

In this analysis there was no significant difference in cell adhesion between the polished cpTi groups and nitretatocpTi of both cell groups as reported by the values of $p = 0.59$ and $p = 0.61$ (t-student) to DPSCs-R and DPSCs C, respectively, however,

the Pearson correlation analysis with $r = 1$, Ra as compared values and the average of cell adhesion DPSCs-C and DPSCs-R, has demonstrated a positive correlation between the roughening and cell adhesion phenomenon in both cell groups. Regarding the pattern of cell adhesion intra cellular groups there was no difference between DPSCs-C and DPSCs-R with values of $p = 0.89$, 0.22 and 0.20 for groups of polished cpTi, nitridedcpTi and negative control respectively. Moreover, it remained cell behavior pattern (Fig. 4), since the cells of the coronal pulp and root pulp cells showed a similar initial adhesion in all groups.

Cell proliferation showed a negative correlation $r = -1$ in the case of DPSCs-C is a positive correlation $r = 1$ to DPSCs-R as a function of Ra on 7, 14 and 21 days. This demonstrates that the proliferation of the cells underwent coronary pulp influence of other phenomena besides roughness, since DPSCs-C showed a positive correlation with respect to Ra for the cell adhesion phenomenon which is the trigger of cell proliferation. The average values of the proliferation of negative control of both cell groups show that the behavior of cells in 7, 14 and 21 days maintained the pattern established in the cellular behavior analysis (Fig.5) with greater adaptation of DPSCs-C in relation to DPSCs-R and by decreased proliferation as a function of time can be attributed to adverse factors of cell density saturation and reduction of nutrients in the medium. Although the initial values of cell proliferation in seven days suggest that contact with the polished and nitridedcpTi a reversal of this cell behavior being the most adapted DPSCs-R that DPSCs-C, a continuous analysis of proliferation in 14 days reports growth about 4.5x the DPSCs-C-R DPSCs while only doubling the proliferation values .

The wettability expressed by the materials is their hydrophilicity and water molecules inserted into the blood tissue are those which first hit the surface, and this factor correlated to the adsorption of proteins on the surface and consequently the cell adhesion (Fig. 7). The deposition of TiN film substantially alter the hydrophilicity of the surface (Fig. 2) with decrease of the average contact angle polished cpTi of 69.73 to 17.95 on the surface of nitridedcpTi $p = 0.0005$ (t -Student).

The influence of roughness on the surface of hydrophilicity is widely researched and there is no consensus on the interference of this phenomenon in wetting angles, and some authors even suggest an adaptation of Yung angle by inserting a correction factor concerning the roughness. What we see in this test was a negative correlation between Ra and wettability with $r = -1$, showing that the change of surface roughness by the deposition of the TiN film maintains an inverse relationship to the wetting angle and a directly proportional relationship $r = 1$ em relationship the polar and dispersive components as well as the surface tension for assessing biomaterial surface energy (Tab 1 and 2) which is influenced by roughness and topography of the surface (Fig. 7) (DELIGIANNI et al., 2001; TAVARES et al., 2009).

The change in surface energy changes the cell deposition on the surface and commonly osteoblastic cells prefer to adhere to biomaterials that exhibit a 60dinas

surface energy, however, the tests conducted here did not allow this correlation given that there was no difference Cell adhesion between the polished surfaces nitrided and cpTicpTi, as discussed above (DELIGIANNI et al., 2001).

The alkaline phosphatase is a protein released by cells during pre-osteoblastic cell differentiation process which usually occurs between 7 and 14 days for mesenchymal stem cells. The differentiation potential has been established by the product of the alkaline phosphatase, total protein demonstrates that the total number of viable cells in the differentiation process. The of fig. 8 data enables us to measure the DPSCs-C cells and DPSCs-R cultured in the negative control, maintained a continuous differentiation in the three periods analyzed and a maximum peak differentiation after 21 days, whereas the cells cultured polished cpTi showed an peak differentiation for 7 days for the DPSCs-R with subsequent decrease in the other periods, and a maximum peak at 14 days for DPSCs-C and both cultured cell groups cpTinitrided peaked alkaline phosphatase for 14 days.

The DPSCs-R cells showed rapid adaptation to cpTi surface differentiating into osteoblasts at 7 days with a significant difference of cell differentiation potential between the polished cpTi and negative control, as well as between the nitridedcpTi and control negative and polished and nitridedcpTicpTi. However, an individual analysis by t-student alkaline phosphatase values of DPSCs-R (Fig. 8) does not assume difference between polished and cpTicpTinitrided, $p = 0.78$, demonstrating that the differentiation potential was amended by range total protein. The student t-analysis between the values of alkaline phosphatase cpTi of nitrided DPSCs-C to 7 days, also shows a significant difference, $p = 0.03$, for the DPSCs-C cpTi polished, and the film formation TiN favoring the differentiation of mesenchymal cells.

While the potential of cell differentiation at 14 days indicates a marked differentiation of DPSCs-C polished cpTi t-student alkaline phosphatase test between the polished cpTi and cpTinitrided surfaces do not show differences $p = 0,76$, but demonstrates a difference between the polished surfaces nitrided and cpTicpTi, $p = 0.04$, for DPSCs-R being nitrided surface favorable to the development of this cell group (Fig. 8).

The osteoblast cells deposit a collagen matrix which will subsequently be mineralized giving rise to bone tissue. The collagen fibers deposited on all surfaces demonstrate the biocompatibility of the polished surface cpTi II and II cpTinitrided to allow the functional expression of the cells. These data associated with the production of alkaline phosphatase demonstrates the differentiation of the undifferentiated mesenchymal cells.

The picosirius stain red stains collagen fibers allowing to evaluate the hue and the spatial arrangement of fibers, and the orange color allows distinguishing thicker collagen fibers, regarding the arrangement of DPSCs-C fibers in II polished surface of cpTi., which also showed an array organized fibers as compared with DPSCs-C TicpIlnitrided groups (Fig. 9) DPSCs-R and polished TicpII DPSCs-R cpTinitrided (RICH e WHITTAKER, 2005).

5 | CONCLUSIONS

- The viability and proliferation assays show a greater adaptation of the coronary pulp cells compared to cells of the root pulp.
- Cell adhesion is favored by plasma surface treatment cathodic cage being significantly greater adhesion on the surfaces of nitridedcpTi compared with the negative control surface.
- The difference in cell adhesion cpTi polished surfaces nitrided and cpTi was not significant, although there is a positive correlation between increased roughness and cell adhesion.
- The nitrided surface by cathodic cage promotes osteoblastic differentiation of coronary and radicular DPSCs, anticipating that period compared to the negative control.
- The plasma nitrided surface favored differentiation DPSCs-C in seven days when compared to the polished surface and favored cell differentiation in 14 days for DPSC-R.
- The deposition of collagen fibers associated with the production of alkaline phosphatase allows us to infer that there was a differentiation of mesenchymal stem cells into osteoblast cells.

REFERENCES

ALVES JR. C., HAJEK V., DOS SANTOS C.A. **Thermal behavior of supersolidus bronze powder compacts during heating by hollow cathode discharge**. Materials Science and Engineering: A. 2003 5/15/;348(1-2):84-9.

ANSELME K. **Osteoblast adhesion on biomaterials**. Biomaterials. 2000 4//;21(7):667-81.

CHIANG C-Y, CHIOU S-H, YANG W-E, HSU M-L, YUNG M-C, TSAI M-L, et al. **Formation of TiO₂ nano-network on titanium surface increases the human cell growth**. Dental Materials. 2009;25(8):1022-9.

DELIGIANNI DD, KATSALA N, LADAS S, SOTIROPOULOU D, AMEDEE J, MISSIRLIS YF. **Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption**. Biomaterials. 2001;22(11):1241-51.

GRONTHOS S., BRAHIM J., LI W., FISHER L.W., CHERMAN N., BOYDE A. et al. **Stem cell properties of human dental pulp stem cells**. J Dent Res. 2002 Aug;81(8):531-5. PubMed PMID: 12147742. Epub 2002/07/31. eng.

HARADA H., OHSHIMA H. **New perspectives on tooth development and the dental stem cell niche**. Arch Histol Cytol. 2004 Mar;67(1):1-11. PubMed PMID: 15125018. Epub 2004/05/06. eng.

HUANG G.T., GRONTHOS S., SHI S. **Mesenchymal stem cells derived from dental tissues vs. those from other sources: their biology and role in regenerative medicine**. J Dent Res. 2009 Sep;88(9):792-806. PubMed PMID: 19767575. Pubmed Central PMCID: Pmc2830488. Epub 2009/09/22. eng.

HUANG H-H, HSU C-H, PAN S-J, HE J-L, CHEN C-C, LEE T-L. **Corrosion and cell adhesion behavior of TiN-coated and ion-nitrided titanium for dental applications**. Applied Surface Science. 2005 5/15/;244(1-4):252-6.

KAWAI H., SHIBATA Y., MIYAZAKI T. **Glow discharge plasma pretreatment enhances osteoclast differentiation and survival on titanium plates.** *Biomaterials*. 2004 5//;25(10):1805-11.

MARANDA-NIEDBAŁA A, NOWAKOWSKI R. **AFM of titanium nitride layers prepared under glow discharge conditions.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2006 11/9//;424(1-2):272-8.

MARTIN J.Y, SCHWARTZ Z., HUMMERT T.W., SCHRAUB D.M., SIMPSON J., LANKFORD J, JR., et al. **Effect of titanium surface roughness on proliferation, differentiation, and** *J Biomed Mater Res*. 1995 Mar;29(3):389-401. PubMed PMID: 7542245. Epub 1995/03/01. eng.

RICH L., WHITTAKER P. **Collagen and picosirius red staining: a polarized light assessment of fibrillar hue and spatial distribution.** *Braz. J. morphol. Sci.* 2005. p. 97-104.

TAVARES J.C.M, CORNÉLIO D.A., DA SILVA N.B., BEZERRA DE MOURA C.E., DE QUEIROZ J.D.F., SÁ J.C., et al. **Effect of titanium surface modified by plasma energy source on genotoxic response in vitro.** *Toxicology*. 2009 8/3//;262(2):138-45.

WADDINGTON R.J., YOUDE S.J., LEE C.P., SLOAN A.J. **Isolation of distinct progenitor stem cell populations from dental pulp.** *Cells Tissues Organs*. 2009;189(1-4):268-74. PubMed PMID: 18701814. Epub 2008/08/15. eng.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Ricardo Ritter de Souza Barnasky

Universidade do Estado de Santa Catarina
Joinville – Santa Catarina

Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Marciel Gaier

Dalhousie University
Halifax - Canadá

Mário Lúcio Moreira

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Sergio da Silva Cava

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

RESUMO: Este capítulo apresenta um estudo recente sobre a síntese de partículas de alumina tri-hidratada por meio de um método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). Foi empregada uma metodologia utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio como agentes precursores. Como resultado, foram obtidas partículas de alumina tri-hidratada $[Al(OH)_3]$ em sua fase Bayerita e o crescimento de cristais de nitrato de potássio $[KNO_3]$. Tanto as partículas quanto os cristais

foram caracterizados por meio de difratometria de raios-x (DRX), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é um avanço das metodologias de desenvolvimento de materiais e demonstra-se como um campo com grande espaço de pesquisa na Ciência e Engenharia de Materiais. **PALAVRAS-CHAVE:** hidrotérmico; micro-ondas; alumina tri-hidratada; nitrato de potássio.

MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ALUMINA TRIHYDRATE

ABSTRACT: This chapter presents a recent study about the synthesis of alumina trihydrate particles using the microwave assisted hydrothermal (MAH) method. A methodology using aluminum nitrate and potassium hydroxide as precursors was used. As results, particles of alumina trihydrate $[Al(OH)_3]$ in Bayerite phase and the growing of potassium nitrate $[KNO_3]$ crystals were obtained. Both particles and crystals were characterized using x-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The microwave assisted hydrothermal synthesis is a progress of materials development methodologies and demonstrates a great field of research in Materials Science and Engineering. **KEYWORDS:** hydrothermal; microwaves;

alumina trihydrate; potassium nitrate.

1 | INTRODUÇÃO

A síntese avançada das cerâmicas é um dos pontos de grande importância no âmbito da evolução da ciência e engenharia de materiais, pois as propriedades do produto final dependerão diretamente do controle dos métodos de síntese e o aperfeiçoamento de diferentes métodos fornece ferramentas essenciais para o desenvolvimento de materiais específicos.

Dentre os métodos de síntese de partículas cerâmicas, encontra-se a síntese hidrotérmica, que pode ser definida como um processo de síntese físico-química, de formação de cristais por meio de mudanças de solubilidade e reações químicas que ocorrem em um meio aquoso fechado, com temperatura e pressão acima da ambiente (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

Nesses processos existem variáveis que podem ser monitoradas ou controladas, sendo divididas em condições interiores de reação e condições ambientais exteriores. Dentre as condições interiores, podem ser citadas as variáveis de concentração, pH, tempo de reação e pressão. Já como condições ambientais exteriores, citam-se os modos de entrada de energia para o sistema, a exemplo de radiações ou condução de calor (SHI, SONG, ZHANG, 2013). A Tabela 1 lista os principais tipos de sínteses hidrotérmicas.

Sínteses Hidrotérmicas	
Crescimento Hidrotérmico de Cristais	Precipitação Hidrotérmica
Tratamento Hidrotérmico	Decomposição Hidrotérmica
Desidratação Hidrotérmica	Hidrólise Hidrotérmica
Extração Hidrotérmica	Reação Eletroquímica Hidrotérmica
Reação de Sinterização Hidrotérmica	Reação Mecanoquímica Hidrotérmica
Reação de Corrosão	Hidrotérmica Assistida por Ultra-som
Oxidação Hidrotérmica	Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas

Tabela 1 – Principais Métodos de Síntese Hidrotérmica.

Fonte: Lee, 2005 – Adaptado.

Assim, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM) advém da evolução das sínteses hidrotérmicas convencionais, visto que uma das condições externas que podem ser controladas é o modo de entrada de energia para o sistema.

Suchanek (2010) comenta que os métodos tradicionais utilizam temperaturas elevadas para poder cristalizar materiais cerâmicos e que essas temperaturas acabam levando à formação de agregados e um baixo controle da síntese e das partículas obtidas.

O uso da irradiação de micro-ondas surge como uma fonte alternativa de energia,

muito promissora para a síntese de materiais inorgânicos. Os métodos de síntese com esta radiação oferecem uma energia massiva e, por conta disso, uma economia de tempo além do uso de temperaturas relativamente baixas, em comparação aos métodos tradicionais de processamento de cerâmicas (PRADO-GONJAL; SCHIMIDT; MORAN, 2014).

Então, a radiação de micro-ondas fornece um aquecimento rápido e uniforme do ambiente da reação, além de ser mais econômica em termos energéticos, pois na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a radiação de micro-ondas é a única fonte de aquecimento (SHI, 2013).

Este método foi reportado primeiramente por Kormaneni, Roy e Li (1992), demonstrando que a síntese melhorou a cinética da reação de uma a duas ordens de magnitude de compostos cerâmicos como TiO_2 , Fe_2O_3 , KNbO_3 e BaTiO_3 .

Lahoz, Díaz-Ortiz e Moreno (2005) descrevem efeitos térmicos e não-térmicos como sendo uma combinação do efeito das micro-ondas nos processos de reação química. Os efeitos térmicos são chamados de 'hot spots' e efeitos de superaquecimento, ao passo que os efeitos não-térmicos envolvem a mobilidade molecular e efeitos de estabilização de campo. Isso aumenta a difusão e, conseqüentemente, a probabilidade de contatos efetivos no meio reacional.

Este método é considerado algo recente na pesquisa e síntese de materiais, e envolve diversas variáveis que precisam ser melhor entendidas e estudadas, como por exemplo, as taxas de pressão do sistema, taxas de aquecimento, tempo de síntese, patamares de temperatura e afinidade dos reagentes utilizados (MOURA et al., 2014).

Neste capítulo, apresentamos esse método baseado na utilização de um forno de micro-ondas doméstico adaptado (Figura 1). O forno é modificado para comportar uma célula reacional de PTFE (Figura 2), que recebe a solução, acoplada a um sensor de pressão e outro de temperatura (PEREIRA, 2014).



Figura 1 – Forno de micro-ondas adaptado para síntese pelo método HAM.



Figura 2 – Célula reacional aberta.

O método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas pode ser utilizado como um meio de síntese de vários tipos de aluminatos e partículas baseadas no diferente polimorfismo do óxido de alumínio. Nie et al. (2014) obtiveram γ -alumina com esta metodologia. Entretanto, com sínteses realizadas em soluções de sulfatos, cloretos ou hidróxido de sódio.

Chen, Huh e Lee (2007) conseguiram obter o hidróxido de alumínio por meio de síntese hidrotérmica, utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio, com adição de sulfato de sódio. Porém, foi verificada a presença de impurezas provenientes do hidróxido de potássio, com a interferência do potássio na rede cristalina da alumina e formação de aluminato de potássio.

Logo, um método de síntese rápido e de baixo gasto energético, com a obtenção de um produto final livre de impurezas, pode ser considerado inovador no cenário atual. Assim, neste capítulo é apresentada a síntese de partículas de alumina tri-hidratada, bem como a obtenção de cristais de hidróxido de potássio livres de impurezas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Como reagentes, foram utilizados nitrato de alumínio nonahidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich, >98,5%), hidróxido de potássio $[\text{KOH}]$ (Sigma-Aldrich, >85%) e água destilada $[\text{H}_2\text{O}]$.

As amostras foram preparadas em três etapas: i) homogeneização dos reagentes; ii) tratamento hidrotérmico e; iii) separação física da solução.

Para a homogeneização dos reagentes, foram utilizados 0,1 mol de nitrato de alumínio nonahidratado, dissolvidos em 40 mL de água destilada em agitação constante por 15 minutos. A esta solução, foi adicionado, lentamente, 5M de hidróxido de

potássio. Após, manteve-se o sistema sob agitação por mais 15 minutos à temperatura ambiente.

O conteúdo da solução foi transferido para a célula reacional para ser submetida ao processo hidrotérmico assistido por micro-ondas. Como parâmetros de síntese, foram seguidas as seguintes diretrizes: taxa de aquecimento de 10°C/min; temperatura máxima de 180°C; por 120 minutos no patamar de temperatura máxima.

Após o tratamento térmico, esperou-se a célula reacional atingir a temperatura e pressão ambiente e a solução foi vazada em um recipiente e reservada por 72 horas.

Foi observado que a solução se manteve de forma homogênea, com aparência esbranquiçada (Figura 3a e 3b), além da presença de cristais em suspensão (Figura 4).

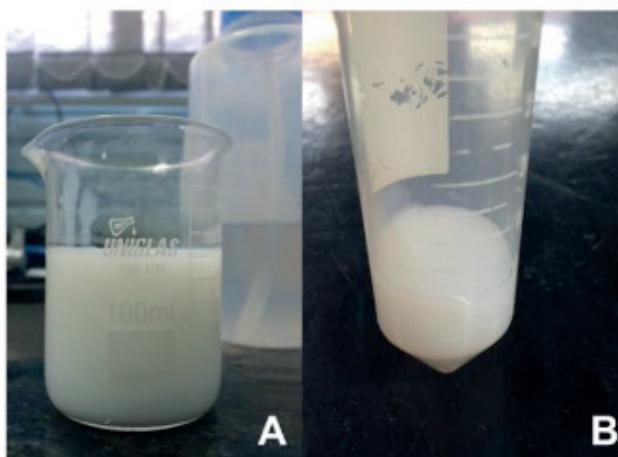


Figura 3 – (a) Solução após a síntese e (b) porção em porta amostra.



Figura 4 – Cristais observados em solução.

Os cristais em suspensão foram separados da solução com o auxílio de uma peneira. A Figura 5 apresenta os cristais separados da solução com um cristal em detalhe na Figura 6. O restante da solução foi lavado com água destilada e centrifugado em 5 ciclos de centrifugação à 5400 rpm por 5 minutos cada. A solução lavada apresentou o

aspecto demonstrado na Figura 7. Tanto os cristais quanto o precipitado foram secos em estufa, mantida a 80°C por 72 horas. Após o processo de secagem, o precipitado e os cristais foram levados à caracterização.



Figura 5 – Cristais separados da solução.



Figura 6 – Cristal em destaque.



Figura 7 – Aspecto da solução lavada.

A Figura 8 apresenta um resumo esquemático da metodologia utilizada.

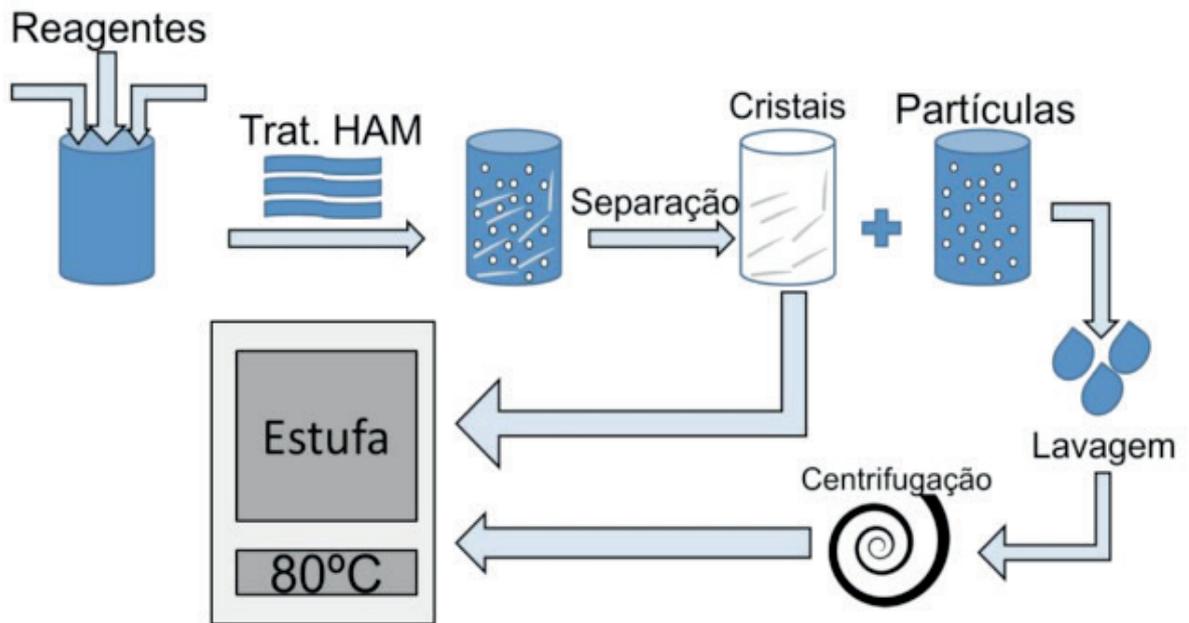


Figura 8 – Resumo esquemático da metodologia.

2.2 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por meio de difratometria de raios-x (DRX), com o auxílio de um difratômetro D500-Siemens, que utiliza radiação $K\alpha$ de Cu, com comprimento de onda $\lambda=0,15406$ nm e alcance de leitura de 0° à 80° .

Também foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em um TG 209 F1 Iris®-Netzsch, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, variando da temperatura ambiente a 950°C .

Já a caracterização morfológica foi feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL – JSM – 6610LV.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X

As análises de raios-x (Figura 9) apresentam dois difratogramas distintos. O difratograma dos cristais é apresentado na parte superior, e refere-se ao nitrato de potássio $[\text{KNO}_3]$, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 0000-05-377, fornecida pelo software Crystallographica Search-Match. Já o difratograma inferior é referente às partículas, correspondente à alumina tri-hidratada $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, em sua fase Bayerita, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 000-08-096.

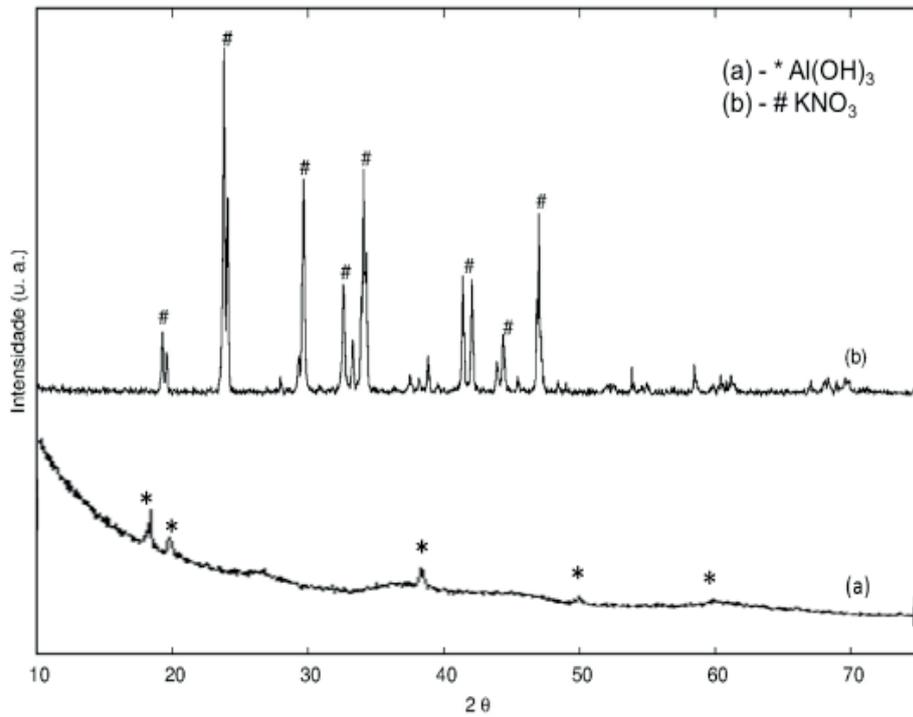


Figura 9 – Difractometria de raios-x das amostras dos: (a) partículas e (b) cristais.

3.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas realizadas nas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e nos cristais de KNO_3 são apresentadas na Figura 10.

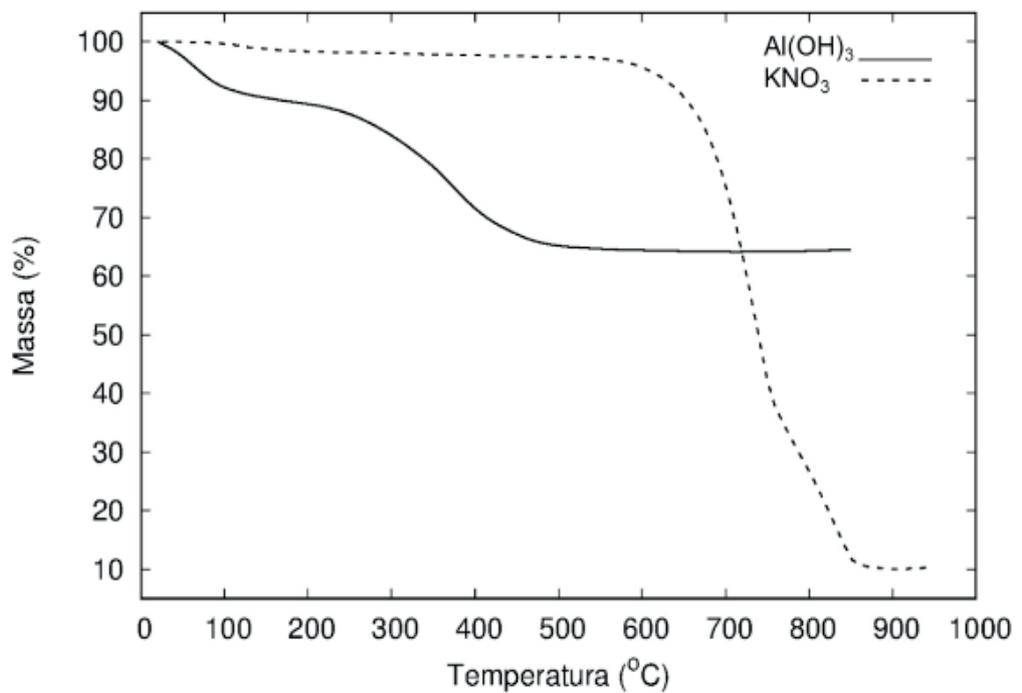


Figura 10 – Análises termogravimétricas dos cristais de KNO_3 e partículas e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Na análise de TGA do KNO_3 , pode ser verificada que há uma variação significativa da massa até aproximadamente os 650°C . Após esta temperatura, é observada uma

rápida diminuição de massa até 850°C, com a estabilização a 10% em relação à massa inicial. Além disso, é possível observar uma mudança na inclinação da curva em aproximadamente 700°C. Essa mudança de inclinação pode ser explicada em razão de que, a partir dos 600°C, em atmosfera inerte, inicia-se a liberação de oxigênio [O₂], concomitantemente à liberação de óxido nítrico [NO]. Entretanto, a partir dos 700°C, a liberação de NO é maior que O₂ (WANG et al., 2004), o que leva a esta mudança de inclinação.

Já a análise termogravimétrica das partículas de Al(OH)₃ apresenta diferentes patamares de decomposição. Da temperatura inicial aos 100°C ocorre uma perda de massa, calculada em 8%, referente às moléculas de água adsorvidas na superfície. A partir dos 250°C até os 450°C é observada uma grande perda de massa, continuada, em menor intensidade, até atingir seu limite máximo de perda aos 700°C. Após essa temperatura, a massa se manteve constante até o limite final do ensaio.

Zhu, Fang e Li (2010) apresentam resultados similares de termogravimetria para o óxido de alumínio hidratado, com uma perda de massa significativa após 250°C e perda acumulativa similar aos valores encontrados.

Além disso, Busca (2014) apresenta as transições de fase mais comuns para o hidróxido de alumínio, com a passagem do óxido de alumínio hidratado para o óxido de alumínio, em temperatura a partir dos 300°C, além de reações de desidratação a partir de 150°C, com a decomposição térmica da alumina tri-hidratada e formação do óxido de alumínio na fase χ (χ -Al₂O₃).

Por meio de cálculos estequiométricos é possível comprovar estes resultados, conforme apresentado na Figura 11.

$2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{Calor}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		
Onde:	Massa Molar	%
2Al(OH) ₃	156 g/mol	100%
Al ₂ O ₃	102 g/mol	65%
3H ₂ O	54 g/mol	35%

Figura 11 – Relação dos compostos e percentuais obtidos na análise termogravimétrica.

A mesma relação apresentada na Figura 11 é feita por Chaitree et al. (2010), para reações de desidratação da gibbsita e formação de χ -Al₂O₃, com pico exotérmico em torno de 300°C e média de perda de massa em 35% até os 600°C.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras abaixo são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de nitrato de potássio, nas Figuras 12 e 13 e das partículas de alumina tri-hidratada, nas Figuras 14, 15 e 16.

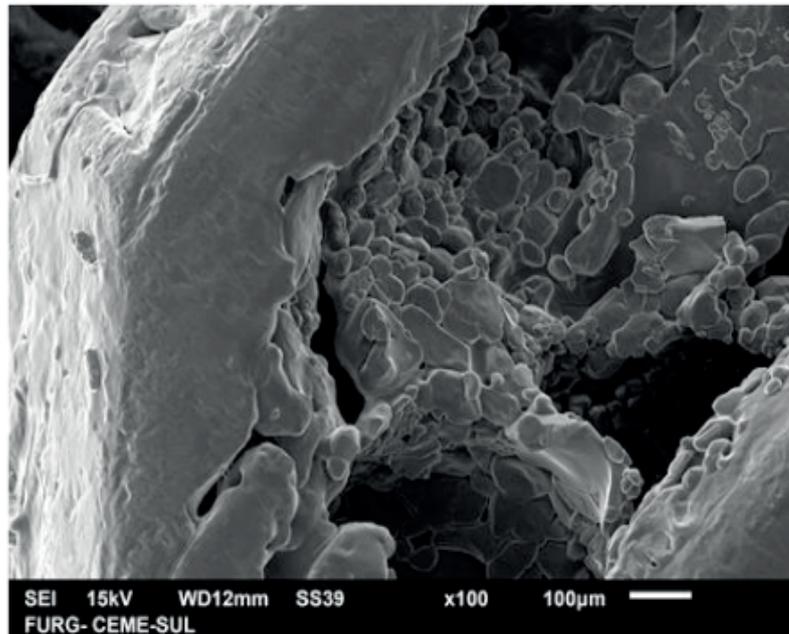


Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO_3 .

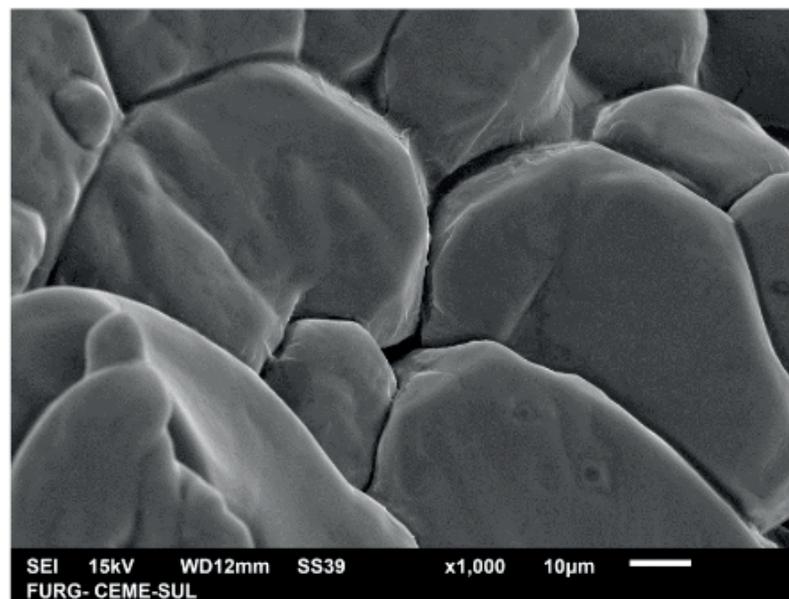


Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO_3 .

Nas imagens dos cristais de KNO_3 (Figuras 12 e 13), é possível verificar que os cristais são formados por um conjunto de grãos menores. Bouzazi, Boughzala e Zamali (2016) apresentaram resultados bastante semelhantes para microscopia de cristais de KNO_3 e Freney et al. (2009) observaram o crescimento e refinamento de cristais simples de KNO_3 , similares aos apresentados.

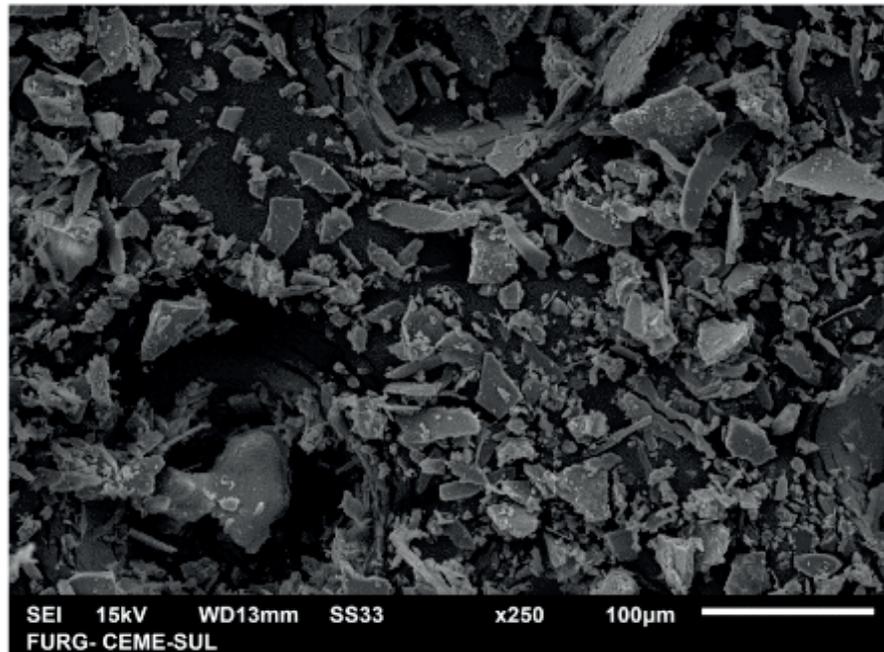


Figura 14 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

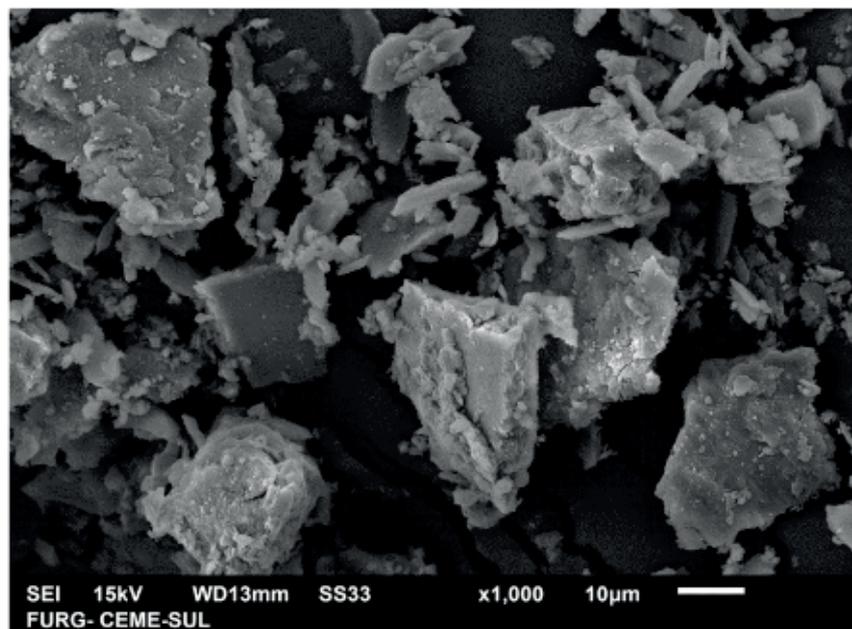


Figura 15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

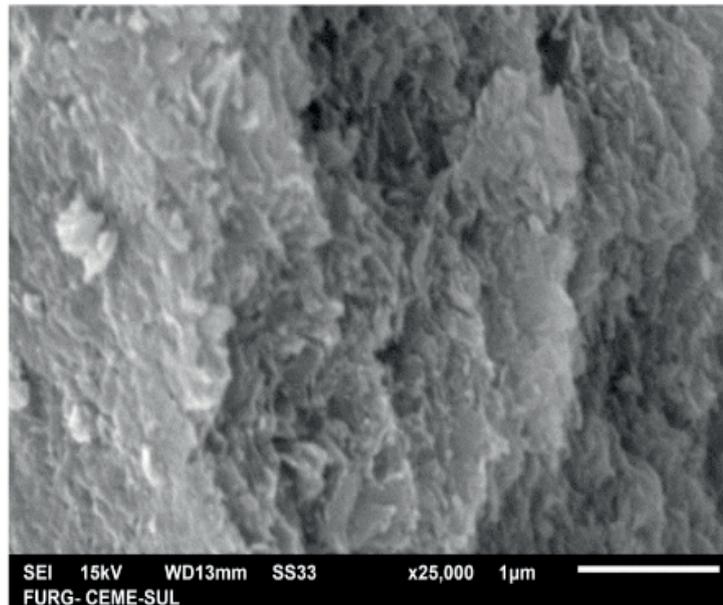


Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A Figura 14 apresenta microscopia das partículas de alumina tri-hidratada com ampliação de magnitude de 250 vezes. Na Figura 15 é possível verificar que as partículas são formadas por agregados, com maior detalhe na Figura 16, na qual é possível observar que as partículas são formadas por elementos menores.

Pelo formato das partículas e sua distribuição, observa-se um formato de chapas, lâminas ou prismas. Além disso, são observadas partículas formadas por aglomerados prismáticos ou tabulares, com hábito cristalino pseudo-hexagonal tabular, conforme descrito por Busca (2014).

O estudo de Suchanek (2010) apresenta a formação similar do hidróxido de alumínio tri-hidratado, do tipo gibbsita, também em condições hidrotérmicas e para faixas de temperatura e pressão semelhante ao apresentado neste capítulo.

4 | CONCLUSÕES

Por meio da metodologia e rota de síntese apresentada foi possível a obtenção de partículas de alumina tri-hidratada.

Além das partículas de alumina tri-hidratada, também foram obtidos cristais de nitrato de potássio.

O crescimento de cristais de KNO_3 possibilitou a obtenção das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sem a interferência do potássio na sua rede cristalina.

A técnica de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas apresenta-se como um significativo avanço da ciência e engenharia de materiais, com a possibilidade de sua utilização para obtenção de diferentes compostos que ainda não foram propostos.

REFERÊNCIAS

- BOUZAZI, Khalil; BOUGHZALA, Habib; ZAMALI, Hmida. Cation miscibility in KNO₃RbNO₃ binary system. A combined SEM, EDX and XRD Rietveld analysis. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 680, p.512-521, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.050>.
- BUSCA, Guido. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. **Advances In Catalysis**, [s.l.], p.319-404, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800127-1.00003-5>.
- CHAITREE, Wasu et al. Effect of Milling on the Formation of Nanocrystalline γ -Al₂O₃ from Gibbsite. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 10, p.3377-3383, 16 jun. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03849.x>.
- CHEN, Xiang Ying; HUH, Hyun Sue; LEE, Soon W. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 18, n. 28, p.285608-285613, 15 jun. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285608>.
- FRENEY, Evelyn J. et al. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO₃. **Acta Crystallogr Sect B**, [s.l.], v. 65, n. 6, p.659-663, 16 nov. 2009. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0108768109041019>.
- KOMARNENI, Sridhar; ROY, Rustum; LI, Q.h.. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 27, n. 12, p.1393-1405, dez. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-j](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-j).
- LAHOZ, Antonio de; DÍAZ-ORTIZ, Ángel; MORENO, Andrés. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.164-178, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b411438h>.
- LEE, Burtrand; KOMARNENI, Sridhar. **Chemical Processing Ceramics**. 2. ed. [s.l.]: Taylor & Francis Group, 2005.
- MOURA, K.f. et al. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 210, n. 1, p.171-177, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.023>.
- NIE, Longhui et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hierarchically porous γ -Al₂O₃ hollow microspheres with enhanced Cu²⁺ adsorption performance. **Materials Letters**, [s.l.], v. 132, p.369-372, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.095>.
- PEREIRA, Sandra de Cássia. **Propriedade fotoluminescente do Ca_{1-(x+y)}YbxTmyTiO₃ obtido pelo método hidrotérmico assistido por mi**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.
- PRADO-GONJAL, Jesus; SCHMIDT, Rainer; MORAN, Emilio. ChemInform Abstract: Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. **Cheminform**, [s.l.], v. 45, n. 24, p.117-140, 2 jun. 2014. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.201424225>.
- SHI, Weidong; SONG, Shuyan; ZHANG, Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 42, n. 13, p.5714-5743, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60012b>.
- SUCHANEK, Wojciech L.. Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α -Al₂O₃) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 2, p.399-412, fev. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>.
- WANG, Y. et al. Isomerization of pent-1-ene on novel porous solid superbase K⁺/ZrO₂. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.2899-2906, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/>

s0167-2991(04)80570-6.

ZHU, Boquan; FANG, Binxiang; LI, Xiangcheng. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. **Ceramics International**, [s.l.], v. 36, n. 8, p.2493-2498, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.007>.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Rafael Gleymir Casanova da Silva

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Mecânica
Recife – Pernambuco

Maria Isabel Collasius Malta

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Mecânica
Recife – Pernambuco

Severino Leopoldino Urtiga Filho

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Mecânica
Recife – Pernambuco

Sara Horácio de Oliveira

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Química
Recife – Pernambuco

Magda Rosângela Santos Vieira

Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Engenharia Mecânica
Recife – Pernambuco

RESUMO: Superfícies super-hidrofóbicas apresentam ângulo de contato maior que 150° , fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. Este fenômeno é usado por alguns animais (asas de borboletas) e plantas (folha de Lótus) para repelirem a água,

promovendo a autolimpeza e permanecendo limpos. Nos últimos anos, diversas pesquisas são voltadas a compreender melhor o fenômeno e à fabricação de estrutura similar artificialmente. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar o revestimento depositado sobre a liga de alumínio 5052 como super-hidrofóbico obtido através de ataque químico com HCl à 2M e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino, seguido de imersão em solução etanólica de ácido esteárico à 1% (massa/volume). A caracterização da superfície foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medição do ângulo de contato. Através da metodologia aplicada foi possível obter revestimentos com valor médio de ângulo de contato de 160° .

PALAVRAS-CHAVE: super-hidrofobicidade, liga de alumínio 5052, morfologia, ângulo de contato.

CHEMICAL MODIFICATION OF THE 5052 ALUMINUM ALLOY TO OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC SURFACES

ABSTRACT: Superhydrophobic surfaces present contact angles greater than 150° , causing a drop of water to roll and not wet the surface. This phenomenon is used by animals (butterfly wings) and plants (lotus leaf) to repel water, promoting self-cleaning and staying clean. In recent years, several researches have

focused on better understanding the phenomenon and the manufacture of similar structures artificially. The aim of the present work was to develop and to characterize the coating deposited on the 5052 aluminum alloy as superhydrophobic obtained by chemical attack with HCl (2M) and treatment with zinc nitrate in alkaline medium, followed by immersion in ethanolic solution of stearic acid (1% weight/volume). Surface characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurement techniques. Through the applied methodology it was possible to obtain coatings with an average contact angle value of 160°.

KEYWORDS: superhydrophobicity, 5052 aluminum alloy, morphology, contact angle.

1 | INTRODUÇÃO

Uma superfície é dita super-hidrofóbica (SHF) quando o ângulo de contato é superior a 150°, fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. O ângulo de contato é o ângulo (Θ) entre a interface líquido-sólido e a linha tangente no ponto de contato do sólido, líquido e gás. Quando $\Theta < 90^\circ$ a superfície é classificada como hidrofílica, já quando $\Theta > 90^\circ$ a superfície passa a ser classificada como hidrofóbica (YAN; YUANHAO; HONGXING, 2015).

Além de possuir propriedades de autolimpeza, os revestimentos super-hidrofóbicos também podem apresentar propriedades de anticongelamento, antirreflexiva, redução de arrasto do fluido, anti-biofouling e de anticorrosão, podendo ser aplicado em diversos campos da engenharia (ZHANG *et al.*, 2008).

Técnicas para preparação de superfícies super-hidrofóbicas têm sido investigadas e relatadas. Os procedimentos de fabricação incluem dois passos: primeiro, produção de rugosidade superficial em micro/nanoescala; segundo, modificação da superfície estrutural com substâncias químicas com baixa energia de superfície (ZHANG; LV, 2015).

Portanto, tornou-se objetivo do trabalho desenvolver e caracterizar o revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 obtido através de ataque ácido com HCl à 2M e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino para produção da rugosidade superficial em micro/nanoescala, seguido de imersão em solução etanólica de ácido esteárico à 1% m/V para modificação química da superfície com o agente redutor de energia de superfície. A caracterização da superfície foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medição do ângulo de contato.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O substrato metálico de estudo foi a liga de alumínio 5052 com dimensões de (20 x 20 x 3) mm. Os corpos de prova passaram pelo lixamento em lixas d'água na granulometria de #320, #600 e #1200. Após a etapa de preparação da superfície, todas as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropílico e acetona por 5 minutos cada. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar quente por 3 minutos.

Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram imersos em solução de HCl 2M por 5 minutos. Em seguida foram lavadas em ultrassom com água destilada e acetona por 3 minutos cada. Posteriormente, os corpos de prova foram imersos em solução de nitrato de zinco hexahidratado com hidróxido de amônio por 180 minutos à temperatura de 70°C. As amostras foram novamente lavadas em água destilada e submetidas à secagem ao ar ambiente. Para obtenção da superfície super-hidrofóbica, os corpos de prova foram imersos em solução etanólica de ácido esteárico (1% m/V) por 90 minutos à temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 80°C durante 2h.

A morfologia das superfícies foi analisada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (Hitachi TM 3000). O ângulo de contato foi determinado por meio do tensiômetro óptico (Biolin scientific attension), a partir de imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Para essa medida utilizou-se uma gota de água destilada vertida sobre a superfície do material à temperatura ambiente, com volume de 13µl. Para determinação do ângulo de contato foi adotado o valor médio de 4 medidas em diferentes localizações da amostra.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Li *et al.* (2015) obtiveram superfícies SHF em liga de alumínio 5052 a partir de rugosidade superficial gerada pelo ataque químico com HCl (4M) por 5 minutos. Neste presente trabalho manteve-se esta condição de tempo, contudo trabalhou-se com a concentração de HCl de 2M. A Figura 1 apresenta as imagens de MEV com aumento de 500x da morfologia da superfície inicial e após ataque ácido.

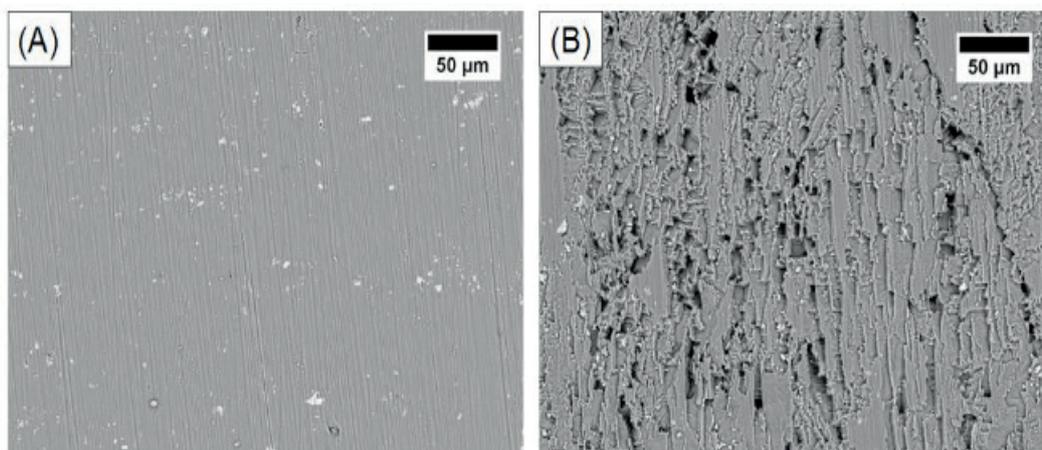


Figura 1: morfologia da superfície. (A) lixada; (B) após ataque ácido.

Na Figura 1 (A) é possível observar marcas na direção vertical decorrentes do processo de lixamento utilizado para uniformizar a superfície e obter uma rugosidade superficial. Na Figura 1 (B), verifica-se uma superfície modificada após os 5 minutos de ataque ácido, com presença de rugosidade representada pelas escavações em microescala.

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV com aumento de 1800x da superfície após procedimento de modificação química com nitrato de zinco em meio alcalino (A) e tratamento com ácido esteárico (B), respectivamente.

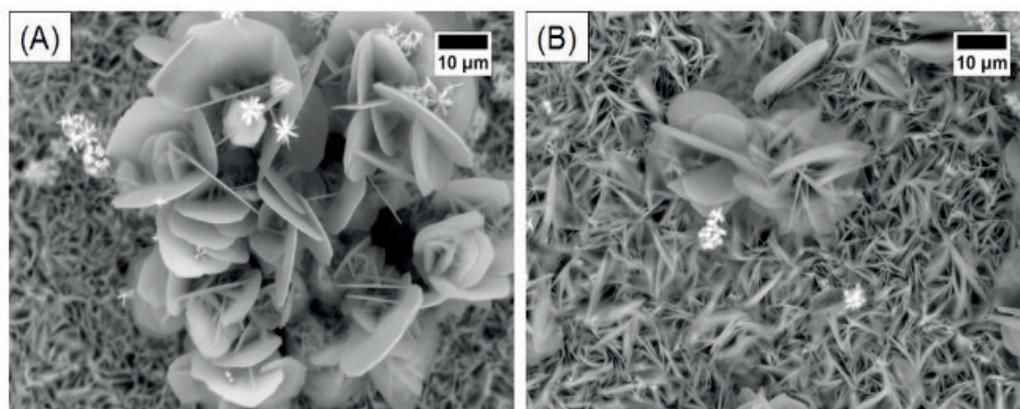


Figura 2: superfície da liga de alumínio 5052. (A) após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia; (B) após tratamento com ácido esteárico (1%).

Na Figura 2 (A) e (B) é possível observar no substrato a presença de uma camada de revestimento poroso com morfologia de flores de tamanho micrométrico e plaquetas distribuídas ao longo da superfície, com espessura nanométrica de parede. Morfologia semelhante foi obtida por GUO, WANG e WANG (2011), que associaram esses depósitos à formação de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, sendo formados a partir da reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio. As hidrotalcitas são utilizadas como materiais adsorventes e para aumentar a área superficial (WANG; GUO, 2018; ZHANG *et al.*, 2015).

O grupamento polar do ácido esteárico (grupo carboxila) interage com a superfície modificada com nitrato de zinco e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, se direciona de forma oposta, para fora da superfície, proporcionando uma redução da energia de superfície e repelência à água conforme pode ser observado na Figura 3 pela medição do ângulo de contato.

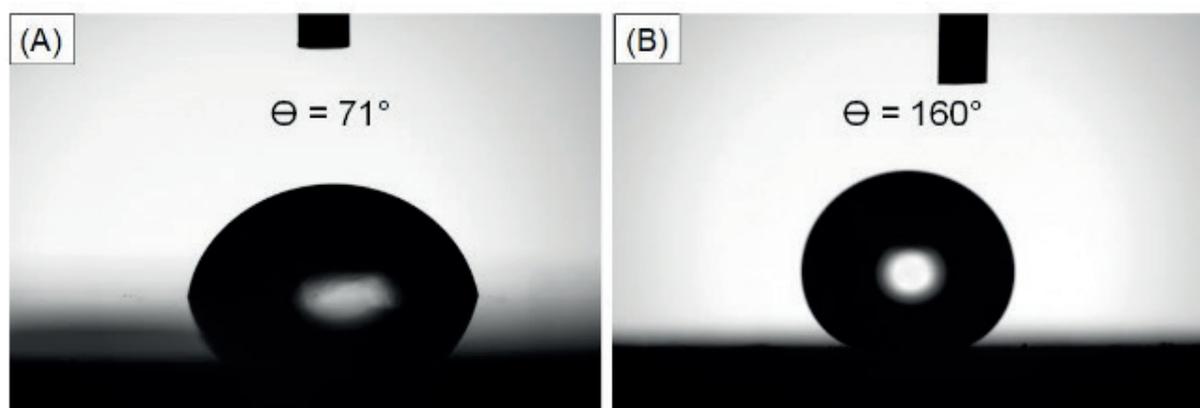


Figura 3: medição do ângulo de contato da superfície da Liga de alumínio 5052. (A) Lixada; (B) após todo processo de modificação química.

Os valores dos ângulos de contato obtidos foi de $71 \pm 9^\circ$ e $160 \pm 4^\circ$ antes e após todo o processo de modificação da superfície da liga de alumínio 5052, respectivamente. Logo, ficou constatada a evolução da superfície de hidrofílica para super-hidrofóbica.

O resultado encontrado pelo presente trabalho foi maior que o de Li *et al.* (2015), que utilizaram silano como agente redutor de energia de superfície e obtiveram um ângulo de contato de 153° . Já Lv *et al.* (2015) produziram revestimentos super-hidrofóbicos em substrato de alumínio a partir do ataque químico com soluções de NaClO e posterior tratamento com silano e conseguiram obter ângulos de contato superiores a 160° . Os resultados alcançados neste trabalho são relevantes, pois partindo de uma concentração de HCl inferior e utilizando o ácido esteárico como agente redutor de superfície (que apresenta custo inferior quando comparado aos silanos), foi possível alcançar elevados valores de ângulo de contato.

4 | CONCLUSÕES

Através da metodologia simples, e com reagentes em menor concentração e de custo inferior aos relatados na literatura, foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos nas amostras de liga de alumínio 5052 com o valor médio do ângulo de contato de 160° . Nas imagens de MEV foi possível observar escavações em microescala geradas pelo ataque ácido por 5 minutos com HCl (2M) e o depósito de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, com morfologia de flores de tamanho micrométrico e plaquetas distribuídas ao longo da superfície com paredes em escala nanométrica, configurando uma estrutura hierárquica micro-nanométrica que favorece a obtenção do fenômeno de super-hidrofobicidade.

REFERÊNCIAS

GUO, Y; WANG, Q; WANG, T. **Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate**. Applied Surface Science, v. 257, p. 5831-5836, 2011.

LI, X.W.; ZHANG, Q.X.; GUO, Z.; YU, J.G.; TANG, M.K.; HUANG, X.J. **Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance**. RSC Advances, v. 5, p. 29639-29646, 2015.

LV, D.; OU, J.; XUE, M.; WANG, F. **Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution**. Applied Surface Science, v. 333, p. 163-169, 2015.

WANG, F.; GUO, Z. **In situ growth of durable superhydrophobic Mg-Al layered double hydroxides nanoplatelets on aluminum alloys for corrosion resistance**. Journal of Alloys and Compounds, v. 737, p. 382-391, 2018.

YAN, H.; YUANHAO, W.; HONGXING, Y. **TEOS/Silane-Coupling Agent Composed Double Layers Structure: A Novel Super-hydrophilic Surface**. Energy Procedia, v. 75, p. 349-354, 2015.

ZHANG, F.; ZHANG C-L.; SONG, L.; ZENG, R-C.; CUI, L-Y.; CUI H-Z. **Corrosion Resistance of Superhydrophobic Mg-Al Layered Double Hydroxide Coatings on Aluminum Alloys**. Acta Metallurgica Sinica, v. 28, p. 1373-1381, 2015.

ZHANG, P.; LV, F.Y. **A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications**. Energy, v. 82, p.1068-1087, 2015.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. **Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application**. J. Mater. Chem., v.18, p.621–633, 2008.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Bruna Horta Bastos Kuffner

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, Bairro BPS, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil.

Gilbert Silva

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, Bairro BPS, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil.

Carlos Alberto Rodrigues

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, Bairro BPS, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil.

Geovani Rodrigues

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Av. BPS, 1303, Bairro BPS, CEP 37500-903, Itajubá, MG, Brasil.

RESUMO: O AISI 52100 é usado na indústria como aço para ferramentas. Esses componentes geralmente falham devido à fadiga de contato, sendo a avaliação da resistência ao desgaste um dos parâmetros mais importantes para evitar falhas catastróficas. Rolamentos, componentes mais usados em AISI 52100, normalmente não possuem uma destinação após o final da sua vida útil, sendo a metalurgia do pó (MP) uma maneira para a reciclagem dos mesmos. Neste estudo, cavacos de aço AISI 52100 foram submetidos a

moagem de alta energia em duas composições: composição 1, moído puro, e composição 2, moído com adição de 3% de alumina. Após obtenção das amostras sinterizadas, a avaliação da dispersão da alumina na matriz do aço foi realizada por microscopia eletrônica de varredura no modo mapeamento, enquanto a avaliação da resistência ao desgaste, por ensaio de tribologia por perda de massa. Os resultados indicam que a adição de alumina no processo de moagem e sinterização do aço AISI 52100 melhora a densificação da matriz deste aço, o que resulta em maior resistência ao desgaste. Com isto, a reciclagem destes componentes via MP não mostra-se apenas viável, como também, uma alternativa para melhorar as condições de desgaste do material. **PALAVRAS-CHAVE:** Aço AISI 52100, Alumina, Resistência ao desgaste.

ABSTRACT: The AISI 52100 is used in industry as a tool steel. These components often fail due to contact fatigue, and wear resistance evaluation is one of the most important parameters for preventing catastrophic failure. Bearings, components most commonly used in AISI 52100, usually do not have a destination after the end of their useful life, being then the powder metallurgy (MP) a way to recycle them. In this study, AISI 52100 steel scraps were subjected to high energy milling in two

compositions: composition 1, milled pure, and composition 2, milled with addition of 3% of alumina. After obtaining the sintered samples, the evaluation of alumina dispersion in the steel matrix was performed by scanning electron microscopy in mapping mode, while the evaluation of wear resistance by mass loss tribology test. The results indicate that the addition of alumina in the milling and sintering process of AISI 52100 steel improves the matrix densification of this steel, which results in higher wear resistance. Thus, recycling these components via MP is not only viable, but also an alternative to improve the wear conditions of the material.

KEYWORDS: AISI 52100 steel, alumina, wear resistance.

1 | INTRODUÇÃO

Aços destinados para ferramentas, como o aço AISI 52100, normalmente devem resistir a vários esforços, como alta resistência ao impacto, fadiga, cisalhamento, compressão, tenacidade e dureza. Entre estas características, a resistência ao desgaste tem um papel imprescindível, visto que ferramentas são submetidas a repetidos ciclos não devem falhar de forma catastrófica (REIS *et al.*, 2019; HOSSEINI *et al.*, 2014).

O aço AISI 52100 é utilizado para diversos fins, principalmente em rolamentos. Sua alta porcentagem de carbono e cromo conferem as propriedades necessárias para que consiga resistir ao desgaste das peças. Entretanto, quando rolamentos atingem o final da sua vida útil, só podem ser reciclados por refusão ou metalurgia do pó. A refusão é considerada muito onerosa, enquanto a metalurgia do pó incide grande volume de poros na microestrutura do material, o que pode resultar em menores valores de propriedades mecânicas (PANDA *et al.*, 2019; VANJARI *et al.*, 2018).

Uma das maneiras de aumentar a resistência ao desgaste de aços AISI 52100 que serão produzidos via metalurgia do pó é através da adição de partículas cerâmicas no processo de moagem de alta energia. Esta adição aumenta não apenas a eficiência de moagem, como também, as propriedades mecânicas deste material após sinterização. Isto decorre não apenas da menor granulometria atingida pelo pó, como também, da melhoria no processo de difusão atômica do aço (SANTOS & COSTA, 2005; CARREÑO *et al.*, 2008).

A alumina ou óxido de alumínio é um material cerâmico muito versátil utilizado em diversos campos, que vão desde componentes industriais até biomateriais. Uma das suas propriedades mais conhecidas é sua altíssima dureza, que pode ser muito útil em processos de moagem de alta energia. Neste processo, a dureza da partícula frágil incide uma condição de tensão na superfície da partícula dúctil do aço, o que proporciona uma cominuição bem mais rápida do que por encruamento (SURYANARAYANA, 2001; TROMBINI *et al.*, 2011).

Desta forma, esta pesquisa visou melhorar as condições de moagem de alta energia do aço AISI 52100 através da adição de partículas de alumina. Com isto, espera-se melhoria na densificação da matriz após sinterização e conseqüentemente,

maior resistência ao desgaste.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Cavacos de aço AISI 52100 com 1 mm de espessura foram submetidos ao processo de moagem de alta energia em moinho planetário Noah Nuoya NQM 0,2 L por 30 horas, a 400 rpm e relação massa/esfera de 1:15, em atmosfera inerte de argônio. Durante o processo de moagem, 2 composições foram estudadas: Composição 1, com 100 % de aço AISI 52100, e composição 2, com aço AISI 52100 e 3% de adição de alumina. Após a obtenção dos pós, os mesmos foram moldados em pastilhas com 12 mm de diâmetro em prensa uniaxial com carga de 2 tf, sendo após, sinterizados por 1200 °C por 30 minutos em atmosfera inerte de argônio.

Para localizar a alumina no aço sinterizado, foi utilizado o teste de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Carl Zeiss modelo EVO MA 15 da UNIFEI no modo de mapeamento. Para a avaliação da resistência ao desgaste, as amostras foram submetidas ao teste de tribologia, que avalia a perda de massa do material aplicando uma carga de 2 kg sob uma lixa grana 100. O equipamento utilizado foi um tribômetro marca Phoenix Tribology modelo SA 800 da UNIPAMPA.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 indica a análise por mapeamento do aço AISI 52100 puro (Figura 1a) e com 3 % de adição de partículas de alumina (Figura 1b). Observa-se através da Figura 1a, a presença apenas dos elementos químicos constituintes deste aço (Fe, C, Cr, Si, Mn), o que comprova que não houve contaminações de outros componentes durante o processo de moagem de alta energia. Já na Figura 1b, é possível verificar além dos elementos constituintes do aço AISI 52100, a presença do elemento Al, pertencente à alumina.

É observado também a boa distribuição e homogeneidade da alumina, visto que partículas de alumínio são vistas ao longo de toda matriz sinterizada. Da mesma forma, nota-se tanto para Figura 1a quanto para 1b, que a sinterização ocorreu de forma eficiente, uma vez que a matriz encontra-se uniforme e densificada. Assim, constata-se que a adição de alumina não afeta o processo difusional deste aço.

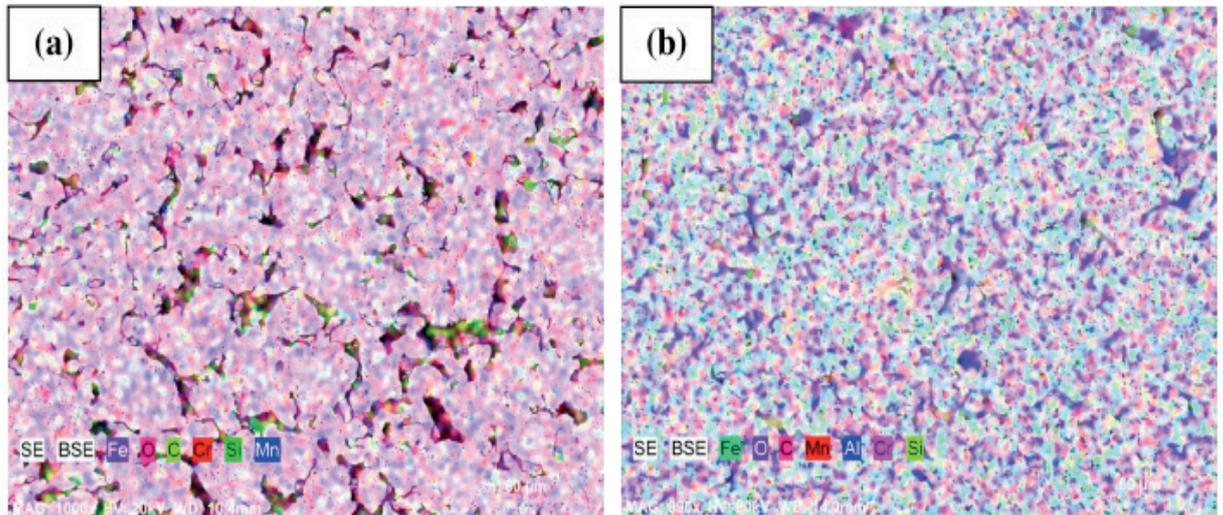


Figura 1 – Mapeamento das composições com aço AISI 52100 (a) Puro (b) 3% de alumina

A Tabela 1 mostra os valores obtidos no ensaio de resistência ao desgaste para as composições 1 e 2. Observa-se que o aço AISI 52100 com adição de alumina apresentou melhor resistência ao desgaste do que este aço sem esta adição. Uma perda de massa de em média 9,73% ocorreu na composição 1, enquanto que para composição 2, observou-se uma perda de 8,25%. Com isto, é possível comprovar que a adição de alumina aumenta a resistência ao desgaste das amostras, visto que houve uma perda de massa 15,21% inferior nestas durante o ensaio.

A melhoria na resistência ao desgaste das amostras com alumina é atribuída à alta resistência ao desgaste que a partícula deste material cerâmico possui, assim a maior compacidade da matriz do aço AISI 52100 sinterizado com esta adição. Com isto, não apenas é possível reciclar um material que não teria uma destinação adequada, mas como também, melhorar uma das principais propriedades desejada para este material.

Amostra	Perda de massa (%), Composição 1	Perda de massa (%), Composição 2
1	10,12	8,75
2	9,48	8,67
3	9,59	7,33
Média	9,73	8,25
Desvio padrão	0,34	0,80

Tabela 1 – Valores obtidos no ensaio de resistência ao desgaste para as composições 1 e 2

4 | CONCLUSÕES

Através deste estudo, foi possível averiguar que a boa dispersão das partículas de alumina na matriz do aço AISI 52100 sinterizado contribuiu significativamente para a melhoria da resistência ao desgaste do mesmo produzido por metalurgia do pó, visto que esta adição implica em maior densificação da matriz do material.

REFERÊNCIAS

CARREÑO, N. L. V.; GARCIA, I. T. S.; SANTOS, L. P. S.; FABBRO, M. T.; KEYSON, D.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. Ceramic nanocomposites from the high-energy mechanical milling process. **Química Nova**, v. 31, p. 962–968, 2008.

HOSSEINI, S.B.; BENO, T.; KLEMENT, U.; KAMINSKI, J.; RYTTBERG, K. Cutting temperatures during hard turning – Measurements and effects on white layer formation in AISI 52100. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, p. 1293–1300, 2014.

PANDA, A.; SAHOO, A. K.; KUMAR, R.; DAS, R. K. A review on machinability aspects for AISI 52100 bearing steel. **Materials Today: Proceedings**, v. xxx, p. xxxx-xxxx, 2019.

REIS, B. C. M.; PEREIRA, N. F. S.; SANTOS, A. J.; CÂMARA, M. A.; FARIA, P. E.; RODRIGUES, P. C. M.; RUBIO, J. C. C. Influence of cutting tool material on the machinability of ABNT 4340 steel in turning. **Revista Matéria**, v. 24, p. 1–15, 2019.

SANTOS, M. A. P.; COSTA, C. A. Planetary milling of silicon carbide powders. **Cerâmica**, v. 51, p. 392–397, 2005.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1–184, 2001.

TROMBINI, V.; BRESSIANI, A. H. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Optimization of the milling and drying processes of alumina/TiC powder obtained by reactive milling. **Cerâmica**, v. 57, p. 416–421, 2011.

VANJARI, V.; SALVE, A.; CHINCHANIKAR, S. Prediction of effect of cutting parameter on fatigue life of AISI 52100 steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 922–928, 2018.

IMPROVEMENT OF TITANIUM SURFACE WITH PLASMA NITRIDING TREATMENT

Data de aceite: 08/01/2020

Laís Albuquerque Vasconcelos

DDS, Department of Dentistry, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo

MSc, Pos-graduating program in Health Science, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

Clodomiro Alves Junior

PhD, Department of Materials Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

Jussier Oliveira Vitoriano

DDS, Department of Materials Engineering, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

Hugo Alexandre de Oliveira Rocha

PhD, Department of Biochemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

Moacir Fernandes de Queiroz Neto

MSc, Department of Biochemistry, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

José Sandro Pereira da Silva

PhD, Department of Dentistry, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal-RN

ABSTRACT: Titanium is a biomaterial used mostly in the production of prostheses with the aim of replacing joints in medical areas and dentistry. Many methods have been used in the treatment of titanium surfaces aiming at better interaction with the biological environment, and should lead to osteointegrations and consequently to successful implantation. Commercially pure grade two titanium discs were submitted to two methods of surface modification: polish and plasma nitriding in planar configuration. Different surfaces were characterized to observe the effect of processing in the structure, roughness, and wettability of the superficial layer. Titanium disk samples were nitrided using a hollow cathode discharge (HCD) configuration of a standard plasma nitriding system in a N_{20%}H_{80%} atmosphere at pressures of 2,5 mbar, and a temperature of 450°C for 1 hour.

KEYWORDS: titanium; plasma nitriding; planar configuration.

1 | INTRODUCTION

Studies in the Implant Dentistry area have rapidly expanded during the past 40 years. The recognition that titanium implants could be used for oral rehabilitation of edentulous patients

has stimulated much research, leading to higher success rates (ALVES e WASSALL, 2009). The titanium biocompatibility is attributed to its surface properties, most notably to an oxide layer that protects the corrosion of the material and also allows a favorable environment for initial cell events responsible for osteointegration (CARNEIRO e FERNANDES, 2010).

Most of the reactions in biology occur on surfaces, not in solutions. Therefore, the modifications made in material target the selective interactions with specific cell types by the recognition of biomolecular events. The surface should be developed for the precise deposition and orientation of the proteins. This way, the body will specifically recognize (CASTNER e RATNER, 2002; TIRREL et al., 2002). The surface properties of the biomaterial could be modified by physical and chemical means, such as plasma spraying, grit blasting, acid etching, and anodization (GUÉHENNEC et al., 2007). Plasma nitriding has been described as a promising method in the modification of titanium surfaces due to the characteristics of the process in improving the performance of numerous superficial properties such as roughness, wettability, and chemical composition. This leads to a favorable environment for cell adhesion while maintaining the material biocompatibility (CZARNOWSKA et al., 2000; NEBE et al., 2007).

In plasma nitriding, metallic surfaces are put in contact with a plasma made by the application of voltage between two electrodes in a sealed reactor and completed by a nitriding gas (usually mixtures of H₂-N₂) at a pressure ranging from 1 to 10 mbar. As the voltage is applied between the electrodes, electrons are accelerated in the direction of the cathode, colliding with atoms and gas molecules, ionizing atoms and exciting other species that form the plasma. The accelerated ions collide with the surface of the titanium, making the superficial characteristics (GUERRA NETO et al., 2009 a). Two settings are obtained depending on the nitriding protocol: planar configuration or cathodic cage. Polished titanium, nitrided in planar configuration and cathodic cage, exhibit different characteristics on the surface, but it is known that this treatment increases the superficial roughness and causes changes in the oxide layer thickness. When comparing the treated with non-treated samples, most likely giving two important properties for this surface: great hydrophilicity, which ensures the preserved state of the adsorbed proteins, and greater resistance to the corrosion process, which avoids the occurrence of oxide/reduction reactions (SÁ et al., 2009). Studies show that the removal torque of the nitriding surfaces is twice that of non-treated surfaces. Additionally, the osteointegrated perimeter is larger than other treated surfaces from this process (GUERRA NETO et al., 2009 b; KLEIN et al., 2010). In the present work, a hollow cathode discharge was used for the nitriding of Ti discs and studied the presence of nitride phases on the surface, surface texture, roughness and wettability.

2 | MATERIAL AND METHODS

Pure titanium grade II samples were used, measuring 15mm of diameter and 1,5mm

thickness, prepared at the Laboratory of Plasma Processing Materials (LabPlasma) and divided into three groups: experimental group 1, n=18 discs submitted to plasma nitriding treatment at planar configuration and group 2 at cathodic cage. Group 3, n=18 discs just polished. The discs were polished with grit silicon carbide sandpaper in running water and polished (AROTEC) in colloidal silica (SiO₂) suspended with 0.1- μ m particles. Until a final finishing left the surface rinsed in an ultrasound bath with enzymatic detergent, distilled water and acetone for 10 minutes each to remove contaminants, dried at room temperature, and appropriately conditioned. The samples placed in a sealed stainless steel chamber (reactor). Two techniques used in a plasma reactor to compare the effects on the sample surfaces: planar and cathodic cage nitriding. Alves et al, 1995, developed the nitriding protocol used.

The analysis by electron microscopy scanning for texture characterization and X-ray diffraction (XRD) for crystallographic structure and chemical composition conducted at the Northeast Center of Strategic Technologies – CETENE. Three samples of each group analyzed by the atomic force technique (AFM) for roughness. The wettability analyzed by determination of the static contact angle or sessil drop technique. The topographic characterization and superficial roughness realized at three samples of each group through the electron microscopy scanner –SEM– (PHILIPS). Each sample individually evaluated for the achievement of a surface image and therefore characterization, giving the possibility of comparing a treated surface with a non-treated surface. For X-ray diffraction, four samples of each group used. Surface phases studied using Shimadzu X-ray diffraction equipment. For X-ray incidence, two configurations were used: Bragg-Brentano and grazing with a 5° beam. Both used CuK α radiation and grazing angles between 30° and 80°, steps of 0,02 and 0,6 seconds for step at a 2/min speed. To analyze chemical composition, Energy Dispersive Spectrometry (EDS) with the SEM, which used to observe the surface texture, submitted three samples of each group to analysis. To analyze wettability, eight samples of each group used. An adjustable-volume digital micropipette positioned perpendicularly and very close to a flat surface used to deposit 0.25 mL of a saline solution onto the surface of the sample. To standardize the test and because of the very small drop size, angle changes monitored at 1, 30 and 60 seconds.

3 | RESULTS

3.1 WETTABILITY

Wettability of 8 samples from each group was obtained by the determination of the static contact angle for each sample measured by the program SurfTens 3.0.

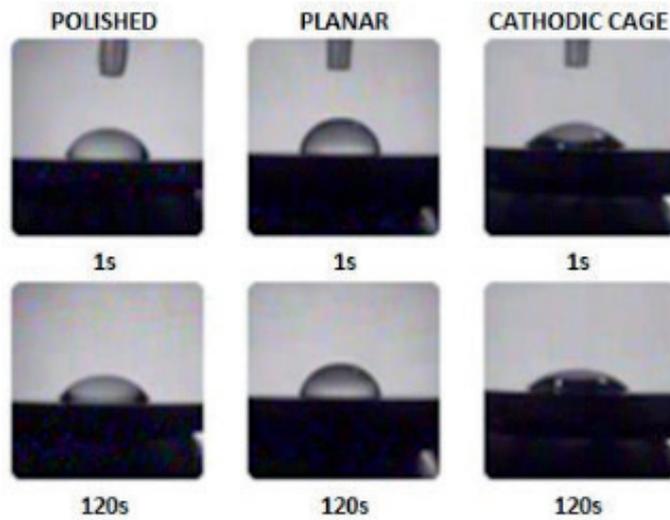
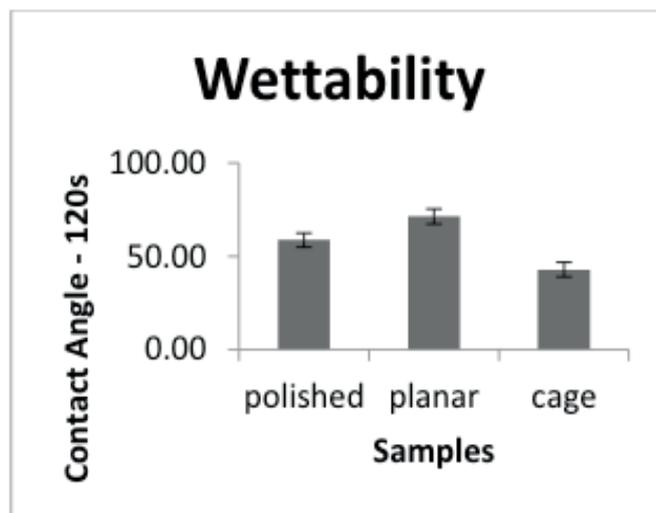


Fig.1 – Contact angle measurement in 1second and 120 seconds at titanium different surfaces.

The contact angle measured at 1 and 120 seconds after the contact drop with the titanium surface. There was a reduction of the contact angle in the course of the time at the same surface, and a higher wettability was observed at the cathodic cage when the 3 groups were compared. These results can also observed in table I.



Graphic I – Average of the contact angle, in degrees, after 120 seconds at different titanium surfaces.

WETTABILITY RESULTS

SAMPLES	Polished		Planar		Cathodic Cage		CONTACT ANGLE
	1s	120s	1s	120s	1s	120s	
	1	65.1	58.32	82.19	77.77	53.12	
2	65.58	63.88	79.94	76.49	46.23	43.87	
3	64.18	57.72	79.46	72.14	48.28	38.14	
4	60.6	57.6	78.19	70.74	47.22	44.25	
5	63.72	56.73	78.96	74.45	48.56	45.12	
6	65.89	54.65	79.83	69.79	50.8	43.18	
7	59.2	55.45	68.96	64.89	46.37	39.98	
8	68.02	65.21	81.86	76.67	47.55	39.02	
mean	6.403.625	58.695	7.867.375	7.144.667	4.851.625	4.298.875	
dp	2.881.943	3.824.227	415.327	4.074.745	2.357.813	3.954.168	

Table I – Contact angle values in degrees.

3.2 NANOTOPOGRAPHY

The AFM analysis conducted to obtain information about the surface topography (texture and roughness). Table II shows the roughness parameters at nm.

AFM RESULTS AT NANOMETERS

TREATMENT		Ra	Rz	Rq	Rp	Rv
Polished	1	0.636	13.190	0.804	5.434	7.756
Polished	2	0.429	9.734	0.588	6.681	3.053
Polished	3	0.810	9.223	1.171	6.356	2.867
	mean	0.625	10.716	0.854	6.157	4.559
	dp	0.191	2.158	0.295	0.647	2.771
Planar	1	2.902	42.598	3.964	13.097	29.501
Planar	2	3.833	51.711	5.281	17.481	34.320
Planar	3	3.770	54.302	5.704	21.039	33.263
	mean	3.502	49.537	4.983	17.206	32.361
	dp	0.520	6.147	0.907	3.978	2.533
Cage	1	3.772	42.113	4.716	26.019	16.095
Cage	2	3.026	43.730	4.220	26.119	17.045
Cage	3	3.089	42.890	4.879	27.078	16.028
	mean	3.296	42.911	4.605	26.405	16.389
	dp	0.414	0.809	0.343	0.585	0.569

Table II – Roughness parameters obtained with AFM in micrometers.

ROUGHNESS PROFILE (Rp/Rz)

Polished	0.575
Planar	0.347
Cage	0.615

Table III – Roughness profile obtained by the division Rp/

The figures 2,3 and 4 represent the surface topography at 2D ,3D and the roughness profile of the polished sample, one submitted to glow discharge at cathodic cage and one at planar configuration, respectively.

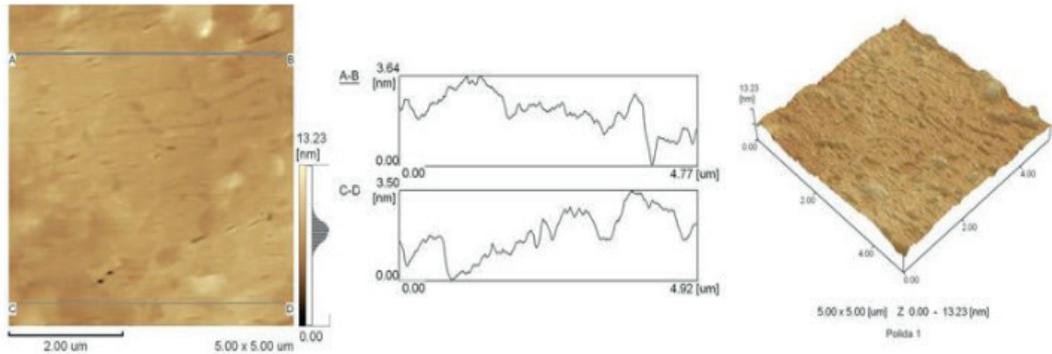


Fig.2 - Surface topography of a 5 μm area at polished sample. 2D on the left, roughness profile at the center, 3D topography on the right.

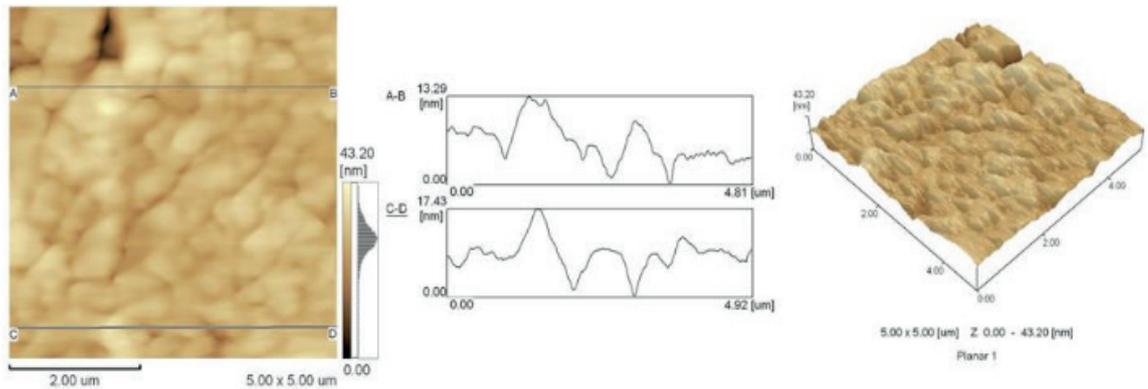


Fig.3 - Surface topography of a 5 μm area at planar configuration. 2D on the left, roughness profile at the center, 3D topography on the right.

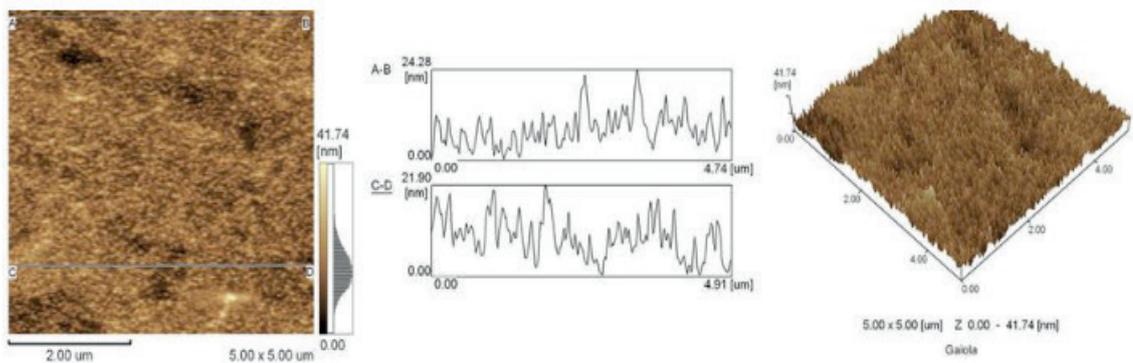


Fig.4 - Surface topography of a 5 μm area at cathodic cage. 2D on the left, roughness profile at the center, 3D topography on the right.

3.3 Rx DIFFRACTION

The Bragg-Bretano geometry and the Grazing angle used to analyze the titanium phases. With Bragg-Bretano the interstice is shown more evidently and with the Grazing angle we can obtain more information about the surface. The pictures 5 and 6 show the diffractogram. The titanium card used to identify the peaks was Ti 44-1294.

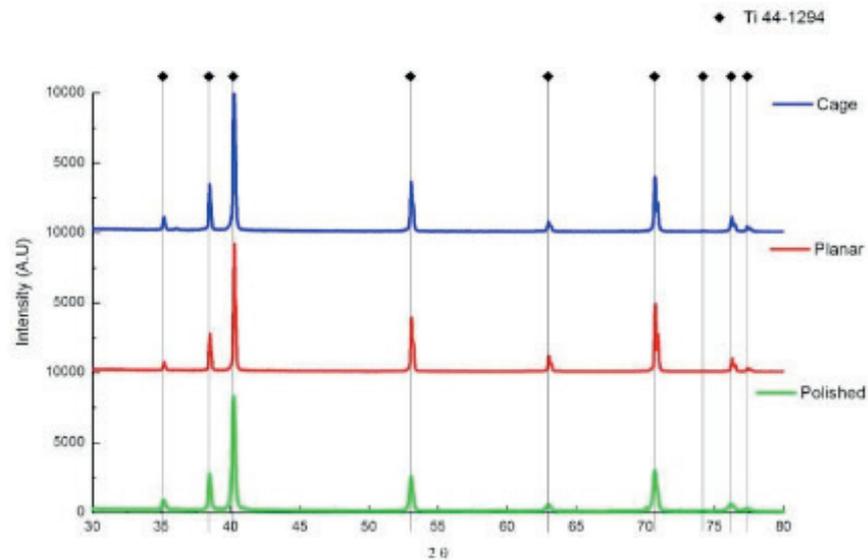


Fig. 5 – X-ray spectrum realized at Theta-2-theta.

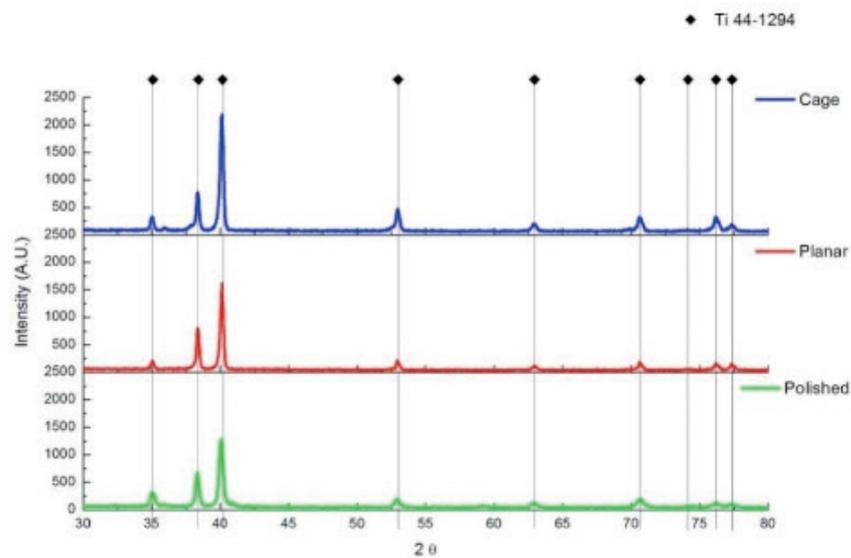


Fig. 6 – X-ray spectrum realized at grazing angle.

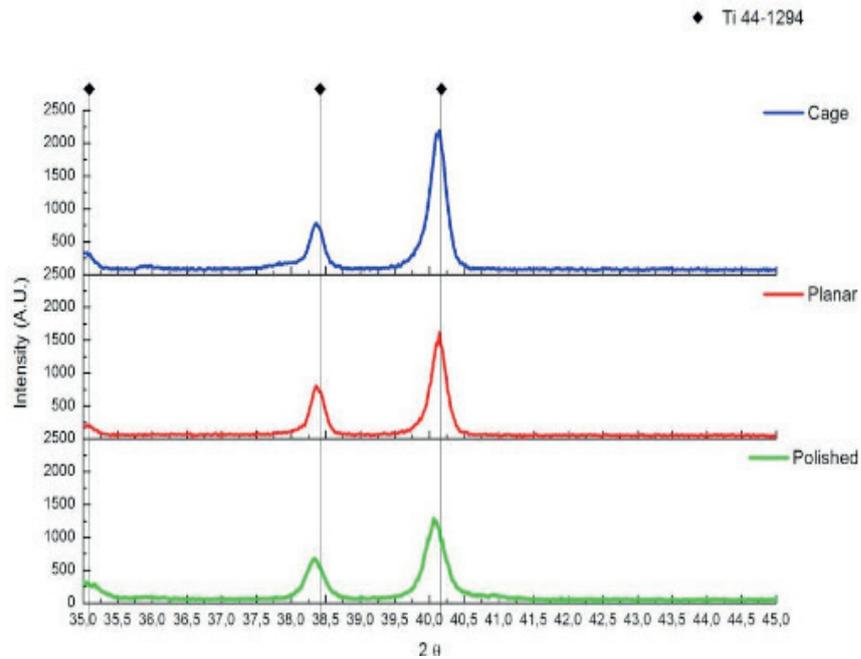


Fig. 7 – More detailed view where the displacement of the peaks can be observed.

3.4 EDS AND SEM

To analyze chemical composition the samples were submitted to analysis by Energy Dispersive Spectrometry (EDS) with the scanning electron microscopy (SEM) aiming the study of the chemical composition of the surface and the observation of the surface morphology.

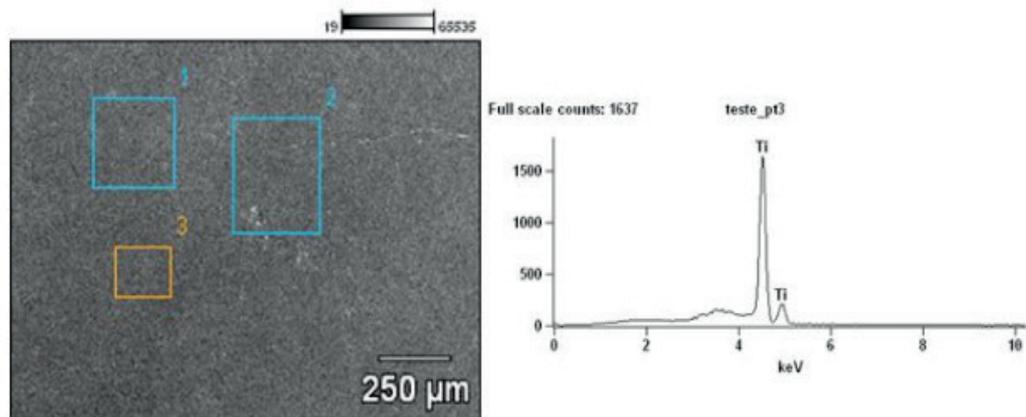


Fig.8 – SEM (original magnification 80x) and EDS of a Polished disc showing only Titanium at surface.

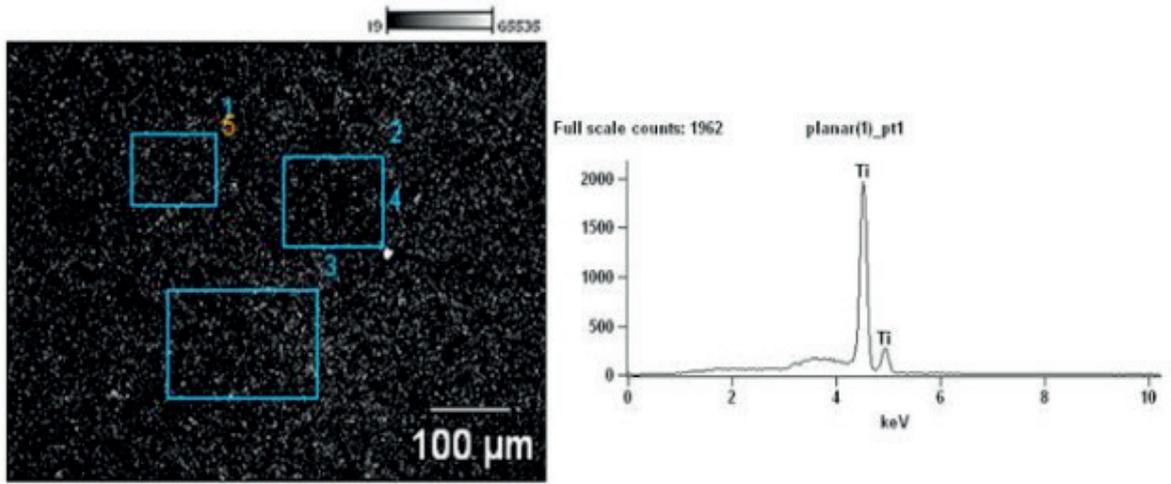


Fig. 9 – SEM (original magnification 200x) and EDS of a disc submitted to a nitriding process at planar configuration. .showing only Titanium at surface.

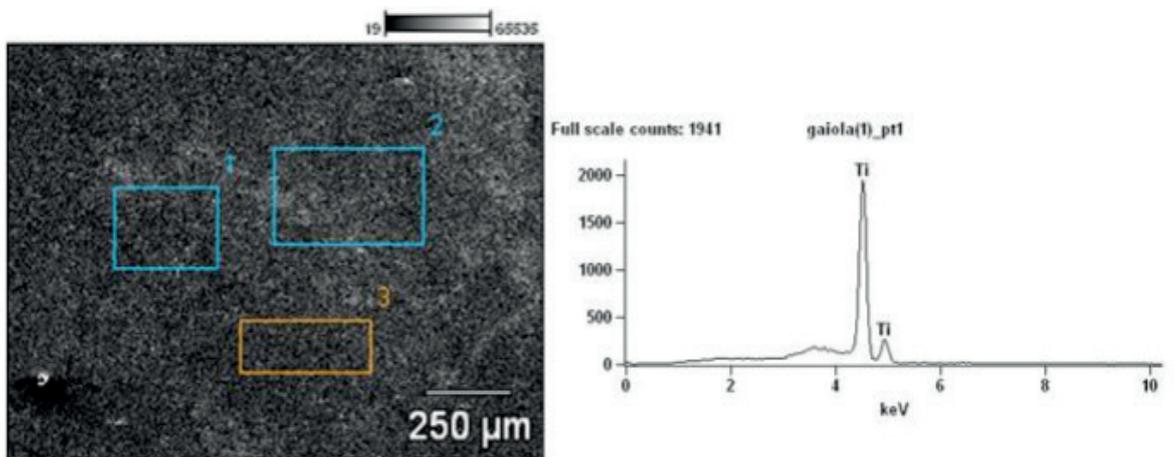


Fig. 10 – SEM (original magnification 85x) and EDS of a disc submitted to a nitriding process at cathodic cage showing only Titanium at surface.

3.5 STATISTICAL ANALYSIS

Tabela x. teste de Kruskal-Wallis

Variáveis	Agrupamento	n	Mediana	Q25 – Q75
Ângulo de contato	Polished a	8	57,66*	55,77 – 62,49
	Planar b	8	73,29*	70,02 – 76,62
	Cathodic Cage c	8	43,52*	39,26 – 44,90
Rugosidade Média	Polished a	3	0,64	0,53 – 0,72
	Planar a	3	3,77	3,33 – 3,80
	Cathodic Cage a	3	3,08	3,05 – 3,43

*valor de $p < 0,05$ entre os grupos.

_{a,b,c} pós-testes entre os grupos com Mann-Whitney e penalizações de Bonferroni.

4 | DISCUSSION

The organism response to the implant is influenced by the implant characteristics as design, biocompatibility, mechanical properties, surface properties and as well characteristics of the individual, like the osseo quality of the surgical bed. Once the implant is placed at the surgical bed, the fluids get in contact with it. The surface of the implant will get in contact with proteins presents in blood. The adsorption of the proteins (their conformation) is crucial for the cell behavior with the implant, which will lead to an osteointegration or to the formation of a fibrous capsule that means the implant failure. Between the parameters that influence the osseointegration, the surface tension is one of the most important (SILVA et al., 2011) , because allows a better spreading of the liquids over metallic surfaces. The blood has 99% of water, so the wettability is so important to the cell behavior, and consequently, to osseointegration (SCHAKENRAAD, 1999; KASEMO, 2002). The chemical composition, the topography and the roughness, with the energy of surface appears as relevant factors to the success of the implant (DONACHIE, 1982; HAZLETT, 1992; GILJEANA et al., 2010).

The three groups formed a distinct texture on the surface. The treated samples showed a texturized surface with amplitude variations on all surfaces, while the polished samples did not. The untreated discs presented a plain surface, with a maximum peak value of 13.23 nm, with evidence of groove and crest direction due to sanding and polishing. In addition, from the roughness profile, peaks and valleys with low intensity could be observed, and small values of the roughness parameters (R_a , R_z , R_q , R_p and R_v) indicate a smooth surface. In the cathodic cage group, the maximum peak value was 41.74 nm . Peaks and valleys emerged with higher intensity and presented themselves evenly. This is consistent with the kind of treatment which produces a regular film without edge effect (PONSONNET, 2003). The roughness parameter values are higher than the polished, thus the surface texture is much rougher. At planar configuration the roughness parameters also presented a surface with higher values compared to the polished, with a maximum peak value of 43.20 nm, Comparing the two treatments, the planar profile was more delicate, with peaks and valleys more rounded, compared with the cathodic cage profile which was more intense, with peaks and valleys more close to each other. Thus, the surface profile of roughness at planar configuration is not as acute as the one at cathodic cage.

So, independent of the analyzed roughness parameter, the treated samples showed higher values than the non-treated. These results are in agreement with the literature, the researchers also found that treated samples presented higher values of roughness than the untreated samples (ALVES, 2006; SILVA, 2006). R_p is defined as the maximum height of the profile above the mean line within the assessment length and R_z is defined by. The International ISO system as the difference in height between the average of the five highest peaks and the five lowest valleys along the assessment length of the profile. The reason between R_p and R_z (R_p/R_z) give the roughness

profile, thereby could be observed a more rounded surface if the $R_p/R_z < 0.5$ and a more acute surface if the $R_p/R_z > 0.5$. The sharpest surface is more favorable to wettability (Flower, 1992; WHITEHEAD, 1995). Analyzing the results shown in Table III, the polished samples is the result more close to 0.5, so it's the more flat surface. The planar samples with value 0.347 presents more rounded peaks and the samples treated at cathodic cage obtained a value of 0.615 which indicates a sharp surface. This result is consistent with the wettability, as described below.

The behavior of the proteins on the surface of the titanium implant is dependent on the surface properties, especially adsorption and adhesion. The implant surface wettability (hydrophobic or hydrophilic) influences cell behavior in the initial osseointegration process (WHITEHEAD, 1995; GADELMAWLA, 2002) Wettability was different for each surface. The samples treated at cathodic cage presented the lowest values of the contact angle. Analyzing the roughness, the peaks and vales well distributed around the surface could favor the wettability, whereas the rounded profile with peaks and valleys less acute and more spaced contributed with a higher contact angle, so a less hydrophilicity. The results show that surfaces with higher values of roughness ($R_a = 3,772$ nm) have lower contact angle. Thus, this surface is hydrophilic and polar at cathodic cage. The regular pattern of roughness reduces the possibility of contamination at the microdeformations may contributing to the hydrophilicity. Studies showed that roughness influences directly on wettability, but, so does the cleaning process used on the samples, the chemical heterogeneity of the surface and the surface energy (GADELMAWLA, 2002; LIU, 2004).

Titanium is presented as an element allotropic, that means it exists in more than one crystalline form. At room temperature presents a compact crystalline structure of hexagonal type (HC) that is phase α . This structure becomes a body-centered cubic (CCC), termed phase β , at a temperature of 882.5°C . It is a transitional element of group IVB and can form compounds divalent, trivalent and tetravalent. The valence variable is a characteristic of transition elements because they have incomplete internal electronic orbitals (GADELMAWLA, 2002).

The X-ray diffraction showed that the principal phase founded was Ti- α . This result is in agreement with the literature (SILVA,2006), which states that the Ti-cp presents only the alpha phase until 883°C (GUERRA NETO et al., 2009). At the grazing angle, the amount of information about the surface is larger, and a displacement of the main peaks of the Ti- α can be observed when compared to the titanium without treatment. This indicates a solid solution of interstitial atoms (nitrogen) at titanium (fig. 7). The Bragg law explains this in stating that the angular position is inversely proportional to interplanar distance. In this way, there was a reduction in interplanar distance at a phase promoted by the insertion of nitrogen atoms at titanium network (displacement of the peaks to the right). Despite the absent of TiN on the surface of the treated samples, which is shown at.

To analyze the morphology of the surface, the SEM was applied. The reference

surface (polished disc) showed a smooth morphology without characteristic features. Instead, the morphology of the treated samples highlights the precipitated composites formation on the nitrided sample surface, not detected on the X-Ray Diffraction. Maybe the presence of these precipitates can be an important factor for the wettability evaluation and it's relation with the roughness .

To analyze the chemical composition of the surface, the EDS was realized. It was observed that the main composition of the surface is Titanium at all the three analyzed groups. This is because the EDS machine has difficult to identify elements with atomic number less than 11 ($Z < 11$ – $Z < \text{Na}$) 23. To more refined research, the XPS, which detect all the elements but Hydrogen and Helios, must be applied at these surfaces.

5 | CONCLUSIONS

The results obtained with the methodology used at this work, led to following conclusions:

The nitrided samples with different treatments produced distinct topographies at nanometric level.

The treatment at cathodic cage produced a surface with higher hydrophilicity.

The treatment provoked a displacement of the main peaks of the Ti- ξ , which indicates a solid solution of interstitial atoms (nitrogen) at titanium.

The MEV indicates the precipitated composites formation at the Planar and Cathodic Cage configuration.

The EDS was not effective of showing the formation of nitrides.

REFERENCES

ALVES JR C. **Nitretação em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização de camadas nitretadas** [teses]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); 1995.

ALVES JR, C. **Use of cathodic cage in plasma nitriding.** *Surf and Coatings Tech*, v. 201, p. 2450-2454, 2006.

ALVES S.F., WASSALL T. ***In vitro* evaluation of osteoblastic cell adhesion on machined osseointegrated implants.** *Braz Oral Res* 2009; 23(2):131-6.

CARNEIRO-CAMPOS L.E., FERNANDES C.P. **The effect of titanium topography features on mesenchymal human stromal cells' adhesion.** *Clin Oral Implants Res* 2010; 21(2):250-4.

CASTNER D.G, RATNER B.D. **Biomedical surface science: Foundations to frontiers.** *Surface Science* 2002; 500(1-3):28-60.

CZARNOWSKA E., WIERZCHONÂ T., MARANDA-NIEDBALA A., KARCZMAREWICZ E. **Improvement of titanium alloy for biomedical applications by nitriding and carbonitriding processes under glow discharge conditions.** *J Mater Sci Mater Med* 2000; 11(2):73-81.

SILVA et al. **Osteoblastlike cell adhesion on titanium surfaces modified by plasma nitriding.** *Int J Oral Maxillofac Implants* 2011;26:237-244

- DONACHIE, M. J. **Titanium and Titanium alloys**. 1st Edition. Ohio: Source Book AS Metals Park, 1982.
- GADELMAWLA E.S. et al. **Roughness parameters**. Journal of Materials Processing Technology 123 (2002) 133-145.
- FLOWER H.M. **Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys**. Mater Sci Tech, v. 6, p. 1082 – 1092, 1990.
- GUERRA NETO C.L.B, DA SILVA M.A.M, ALVES C. **Experimental study of plasma nitriding dental implant surfaces**. Surface Engineering 2009; 25(6):430-3. a
- GUERRA NETO C.L.B, DA SILVA M.A.M., ALVES C. **Osseointegration evaluation of plasma nitrated titanium implants**. Surface Engineering 2009; 25(6):434-9. b
- KASEMO B. **Biological surface science**. Surface science, v. 500, p. 656-677, 2002.
- KLEIN M.O., BIJELIC A., TOYOSHIMA T., GÖTZ H., VON KOPPENFELS R.L., AL-NAWAS B. **Long-term response of osteogenic cells on micron and submicronscale-structured hydrophilic titanium surfaces: sequence of cell proliferation and cell differentiation**. Clin Oral Implants Res 2010; 21(6):642-9.
- LE GUÉHENNEC L., SOUEIDAN A., LAYROLLE P., AMOURIQ Y. **Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration**. Dent Mater 2007; 23(7):844-54.
- LIU X., CHU P.K. DING C. **Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications**. Mater Sci Eng R Rep, v. 47, p. 49-121, 2004.
- NEBE J.G, LUETHEN F., LANGE R., BECK U. **Interface Interactions of Osteoblasts with Structured Titanium and the Correlation between Physicochemical Characteristics and Cell Biological Parameters**. Macromol Biosci 2007; 7(5):567-78.
- PONSONNET L. et al. **Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour**. Mater Sci Eng C, v. 23, p. 551-560, 2003.
- HAZLETT R.D. **On surface roughness effects in wetting phenomena**, J. Adhes. Sci. Technol. 6 (1992) 625–633.
- GILJEANA S, BIGERELLE M, ANSELMEC K., HAIDARAC H. **New insights on contact angle/roughness dependence on high surface energy materials**. Surface & Coatings Technology 205 (2010) S391–S397.
- WHITEHEAD S.A., SHEARER A.C., WATTS D.C., WILSON N.H.F. **Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic**. Journal of Oral Rehabilitation, 22 (1995), pp. 421–427.
- SÁ J.C, DE BRITO R.A, MOURA C.E, SILVA N.B, ALVES M.B.M, ALVES C. **Influence of argon-ion bombardment of titanium surfaces on cell behavior**. Surface and Coatings Technology 2009; 203(13):1765-70.
- SCHAKENRAAD J.M., **The influence of substratum surface free energy on growth and spreading of human fibroblasts in the presence and absence of serum proteins**. J. Biomed. Mater. Res., v. 45, p. 140–147, 1999.
- SILVA M.A.M. et al. **Surface Modification of Ti implants by plasma oxidation in hollow cathode discharge**. Surf and Coatings Tech, v. 200, p. 2618-2626, 2006.

TIRRELL M., KOKKOLI E., BIESALSKI M. **The role of surface science in bioengineered materials.**
Surface Science 2002; 500(1-3):61-83.

AVALIAÇÃO DE TERMOFOSFATOS DE ALUMÍNIO COM A ADIÇÃO DE ESCÓRIA SIDERÚRGICA

Data de submissão: 18/11/2019

Data de aceite: 08/01/2020

Maria Sílvia Camarão de Sousa

Instituto Federal do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/4542138981408894>

Oscar Jesus Choque Fernandez

Instituto Federal do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/5573769619153861>

Edilson Carvalho Brasil

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7685368579189934>

Marcondes Lima da Costa

Universidade Federal do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1639498384851302>

Érika Raiol Pinheiro

Instituto Federal do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7339630553030759>

Marlo Oliveira Costa

Instituto Federal do Pará

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8117679302609942>

fertilizantes que utilizam processos de calcinação para favorecer a solubilidade do fósforo contido em minérios fosfáticos, visto que, o fósforo dos minérios fosfáticos *in natura* não está disponível aos vegetais necessitando de transformação química para poder ser usado como fertilizante. Escórias são produzidas em grande volume pela indústria e são amplamente disponíveis, porém pouco usadas. O uso de termofosfato obtido a partir da mistura de rocha fosfatada de alumínio e escória siderúrgica, pode representar uma importante alternativa para o aproveitamento desses resíduos e ser alternativo aos fertilizantes fosfatados tradicionais. Neste estudo foram caracterizados por difração de raios-X, amostras de fosfato de alumínio laterítico do depósito mineral de Sapucaia (Bonito-PA) e produtos termofosfatos com adição de escória de alto-forno da usina de ferro-gusa de Marabá-PA calcinados em 700 e 1100 °C a fim de verificar o comportamento das fases minerais nessas temperaturas e assim, identificar a melhor temperatura de calcinação para utilização do fosfato de alumínio com a adição de escória como fertilizante. O fosfato de alumínio está constituído por quartzo (SiO₂), fases crandallita (CaAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O) e woodhouseita (CaAl₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆) e a escória é amorfa. O termofosfato produzido a 700 °C, apresentou compostos amorfos, exceto quartzo. Em 1100 °C novas estruturas cristalinas

RESUMO: Termofosfatos são produtos

de fosfatos de alumínio, fosfatos de alumínio e cálcio, fosfatos de alumínio ferro e cálcio e quartzo foram identificados. O termofosfato obtido a 700 °C, pelo seu caráter amorfo sugere ser altamente reativo o que pode favorecer seu uso na agricultura.

PALAVRAS-CHAVE: Termofosfato, escória, calcinação, fertilizante, agricultura.

EVALUATION OF ALUMINUM THERMOSPHATES WITH THE ADDITION OF STEEL SLAG

ABSTRACT: Thermophosphates are fertilizers that use calcination processes to favor the solubility of phosphorus contained in phosphate ores, since the phosphorus of phosphate ores *in natura* is not available to the plants in need of chemical transformation to be used as fertilizer. Slags are produced in large volume by industry and are widely available, but little used. The use of thermophosphate obtained from the mixture of aluminum phosphate rock and steel slag may represent an important alternative for the use of these residues and be an alternative to traditional phosphate fertilizers. In this study, lateritic aluminum phosphate samples from the Sapucaia mineral deposit (Bonito-PA) and thermophosphates with blast-furnace slag plant in Marabá-PA calcined at 700 and 1100 °C were characterized by XRD in order to verify the behavior of the mineral phases in temperatures and thus to identify the best calcination temperature for the use of aluminum phosphate with the addition of slag as fertilizer. The aluminum phosphate consists of quartz (SiO₂), crandallite phases (CaAl₃ (PO₄)₂ (OH)₅ H₂O) and woodhouseite (CaAl₃ (PO₄) (SO₄) (OH)₆) and the slag is amorphous. The thermophosphate produced at 700 °C showed amorphous compounds, except quartz. At 1100 °C new crystalline structures of aluminum phosphates, aluminum and calcium phosphates, iron and calcium aluminum phosphates and quartz were identified. The thermophosphate obtained at 700 °C, by its amorphous character suggests to be highly reactive which can favor its use in agriculture.

KEYWORDS: Thermophosphate, slag, calcination, fertilizer, agriculture.

1 | INTRODUÇÃO

Os termofosfatos são os produtos fertilizantes que utilizam processos de tratamento térmico para favorecer a solubilidade do fósforo contido nos fosfatos de alumínio, colocando-o em uma forma mais disponível para os vegetais (CARVALHO et al., 2003). O fósforo do fosfato de alumínio *in natura* não é disponível aos vegetais devendo sofrer alguma transformação química para poder ser usado como fertilizante (BRASIL et al., 2014).

O tratamento térmico utilizado na produção de termofosfato é a calcinação, onde a substância quando submetida à ação do calor, mas sem fusão, tem o propósito de causar alguma mudança na sua constituição física ou química (LEONEL, 2011).

A indústria siderúrgica brasileira produz ferro-gusa e aço e, como resíduo do processo, a escória, com propriedades corretivas da acidez do solo e fonte de alguns nutrientes (PRADO; FERNANDES; NATALE, 2003). Essas escórias apresentam,

geralmente, teores elevados de micronutrientes; entretanto, apesar do grande volume gerado pela indústria e de estarem disponíveis, são pouco comercializadas em nosso mercado (PRADO et al., 2002).

A escória resulta da fusão do material inerte do minério (ganga), dos fundentes e das cinzas do coque que, chegando às zonas mais quentes do forno (região das ventaneiras) sem ser reduzidos, reagem entre si e formam, principalmente: silicatos ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) e aluminatos ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, etc.) (SILVA, 2011).

O uso de termofosfato obtido a partir da mistura de rocha fosfatada de alumínio, originária do nordeste paraense e escória de siderurgia, pode representar uma importante alternativa para o aproveitamento de matérias-primas local, em regiões do Brasil com pouco acesso aos fertilizantes fosfatados tradicionais (BRASIL et al., 2017).

Este trabalho consistiu na caracterização por difração de raios-X (DRX) de termofosfatos produzidos a partir de amostras de fosfatos de alumínio laterítico do depósito mineral de Sapucaia (Bonito-PA), com e sem a inclusão de escórias de alto-forno de uma usina de ferro-gusa de Marabá-PA, através do tratamento de calcinação nas temperaturas de 700 e 1100 °C, com o objetivo de verificar o comportamento das fases minerais nas respectivas temperaturas de calcinação e assim, identificar a melhor temperatura de calcinação para sua utilização como fertilizante. Os fosfatos de alumínio e as escórias utilizadas foram fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. A proporção da mistura de 80% de fosfato para 20% de escória, teve por base o experimento feito por Brasil et al. (2017), que avaliou a eficiência agrônômica de termofosfatos de alumínio como fonte de P.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio consistiu em secar e calcinar as amostras de fosfato de alumínio com e sem a inclusão de escória. O material foi dividido em 6 amostras (Figura 1), sendo: 45 g somente de fosfato de alumínio — divididos em 3 amostras; e, 45 g do fosfato de alumínio com adição escória na proporção de 80% de fosfato de alumínio para 20% de escória, também dividido em 3 amostras. A Tabela 1 apresenta as quantidades utilizadas por amostras.



Figura 1. Amostras de fosfato de alumínio e de fosfato de alumínio com adição de escória

Fosfato de Alumínio		Fosfato de Alumínio + Escória	
Amostra	Peso (g)	Amostra	Peso (g)
A1	17,15	A1	15,85
A2	14,15	A2	15,20
A3	13,70	A3	13,95
Total (g)	45,00	Total (g)	45,00

Tabela 1. Quantidade de materiais utilizados por amostra.

As amostras foram levadas a uma estufa para secagem na temperatura de 110 °C por 1 hora, com o objetivo de observar a quantidade de umidade do material. Em seguida, foram levadas ao forno mufla para a calcinação, por 1 hora: primeiro a 700 °C e depois a 1100 °C. Após cada calcinação as amostras foram pesadas para observar a eliminação da água contida na estrutura atômica do material.

Na sequência, foram realizadas análises por DRX, tanto do material *in natura* quanto do calcinado (Figura 2). Os difratômetros utilizados foram o Phillips PW 3710 e o PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) com tubo de raios X cerâmico e ânodo de Cu (Figura 3). Os arquivos digitais gerados foram interpretados através dos softwares X'PERT PRO MPD da PANalytical e a base de dados de minerais PDF (*Powder Diffraction Data*) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).



Figura 2. Lâminas de vidro com as amostras.



Figura 3. Difratorômetro PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60)

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a secagem, as amostras de fosfato de alumínio e da mistura do fosfato de alumínio com escória, apresentaram coloração amarelo-escuro. A perda de massa total nas amostras de fosfato de alumínio foi de 0,66 g e nas amostras de fosfato de alumínio com escória de 0,42 g. Na Tabela 2 estão os pesos por amostra, antes e depois da secagem.

Fosfato de Alumínio				Fosfato de Alumínio + Escória			
Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa (g)	Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa (g)
A1	17,15	16,84	0,31	A1	15,85	15,71	0,14
A2	14,15	13,97	0,18	A2	15,20	15,06	0,14
A3	13,70	13,53	0,17	A3	13,95	13,81	0,14
Total (g)	45,00	44,34	0,66	Total (g)	45,00	44,58	0,42

Tabela 2. Dados da perda de massa na secagem

Em relação à calcinação, as amostras de fosfato de alumínio e da mistura do fosfato de alumínio com adição de escória, apresentaram coloração vermelho escuro e a perda de massa consta da Tabela 3, onde, a perda total nas amostras de fosfato de alumínio foi de 6,59 g e nas amostras de fosfato de alumínio com escória de 5,26 g.

Fosfato de Alumínio				Fosfato de Alumínio + Escória			
Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa (g)	Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa (g)
A1	16,84	14,37	2,47	A1	15,71	13,8	1,91
A2	13,97	11,87	2,1	A2	15,06	13,21	1,85
A3	13,53	11,51	2,02	A3	13,81	12,31	1,5
Total (g)	44,34	37,75	6,59	Total (g)	44,58	39,32	5,26

Tabela 3. Dados da perda de massa na calcinação

Em termos percentuais, as perdas de massa significaram: na secagem 1,5 % no fosfato de alumínio e 0,9 % no fosfato de alumínio com escória; e, na calcinação: 14,6% no fosfato de alumínio e 11,7% no fosfato de alumínio com escória.

Com as amostras ainda *in natura*, foram feitas as caracterizações por DRX das mesmas, com o objetivo de identificar as fases minerais presentes, antes da calcinação. Nos resultados das análises difratométricas, as fases identificadas no fosfato de alumínio foram o quartzo (SiO_2), crandallita ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e alguns traços de woodhouseita ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) (Figura 4); e na escória verificou-se que sua composição é basicamente amorfa, como mostra o difratograma da Figura 5.

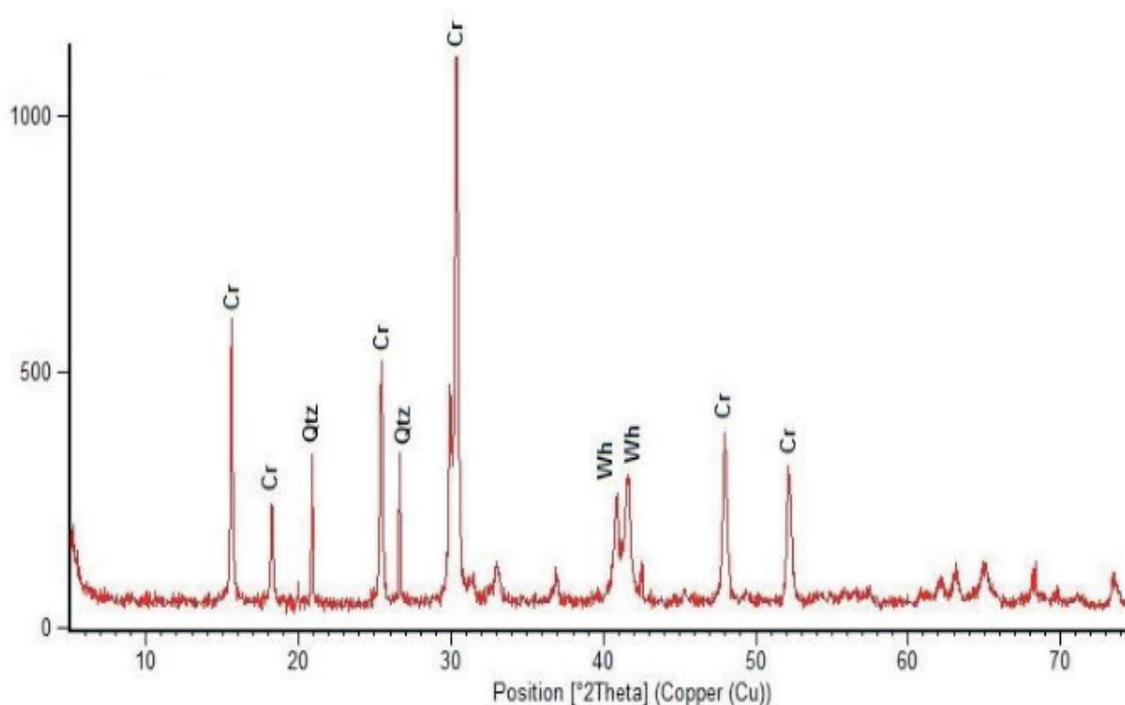


Figura 4. Difratograma de raios-X da amostra do fosfato de alumínio, *in natura*. Cr: crandallita; Qtz: quartzo; Wh: woodhouseita..

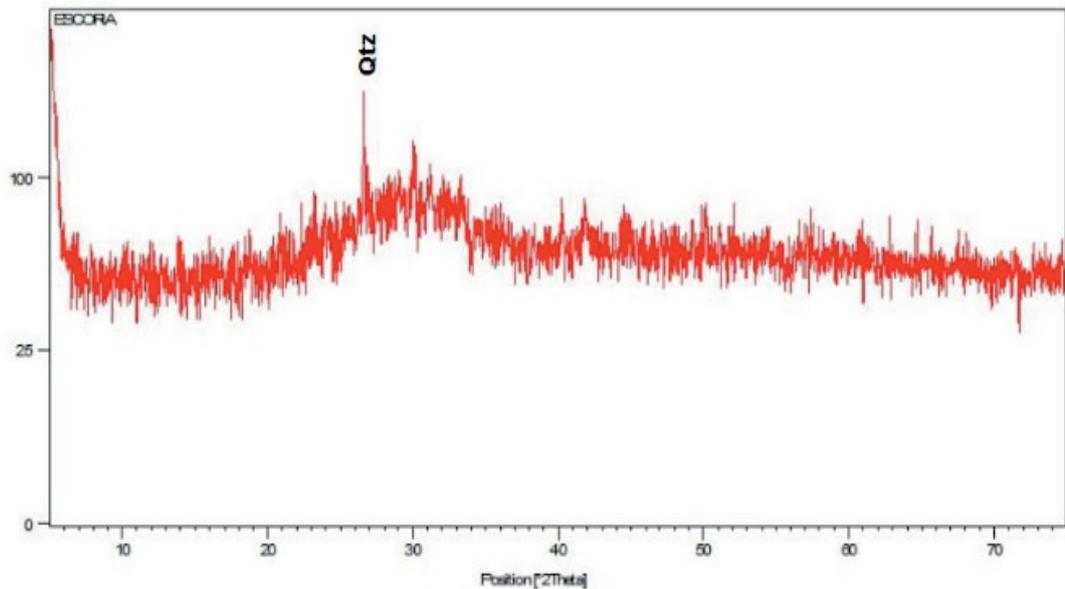


Figura 5. Difratograma de raios-X da amostra da escória *in natura*. Qtz: quartzo.

Após a calcinação a 700 °C, os difratogramas (Figuras 6 e 7), mostram que os termofosfatos ocorrem desestruturados, tendendo para amorfo, mas ainda com traços de crandallita e quartzo no termofosfato *in natura* e, no termofosfato com a adição de escória, apenas traços de quartzo.

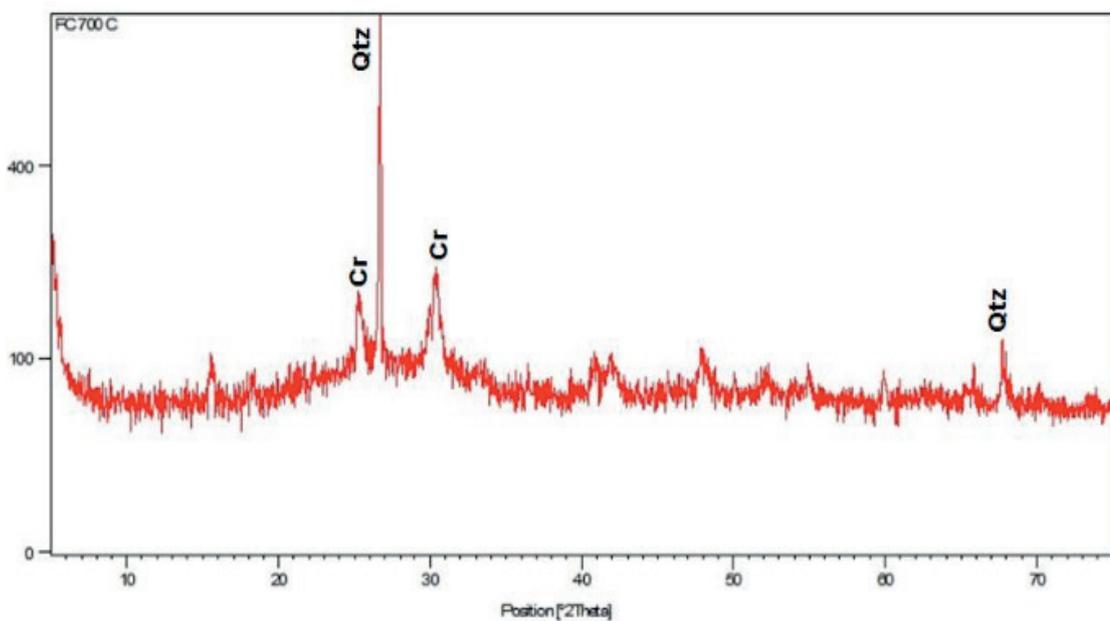


Figura 6. Difratograma de raios X da amostra do fosfato de alumínio (*in natura*) após calcinação a 700 °C. Qtz: quartzo; Cr: crandallita.

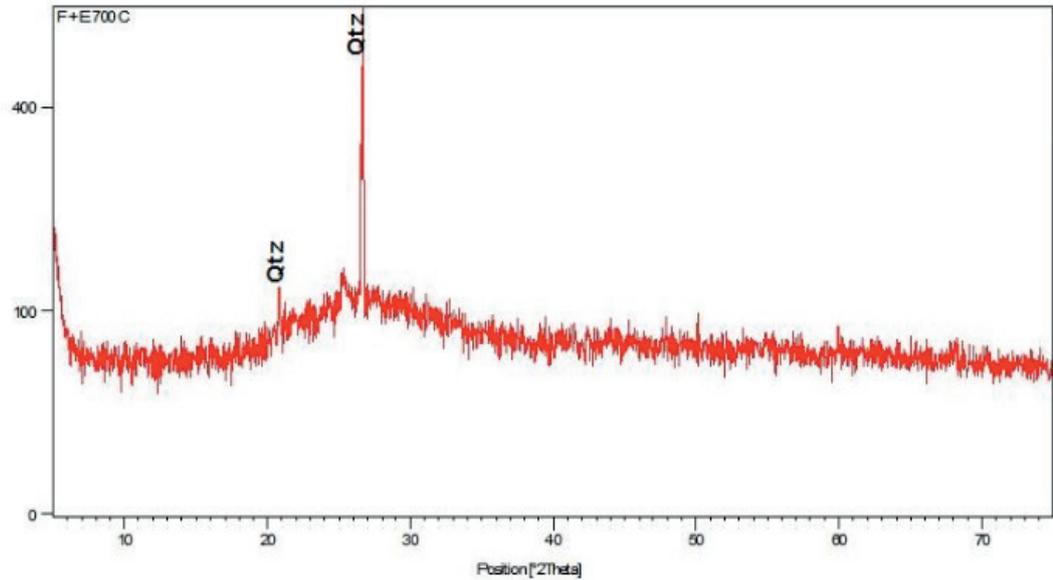


Figura 7. Difratoograma de raios X da amostra do fosfato de alumínio com adição de escória após calcinação a 700 °C. Qtz: quartzo;

Quando a amostra de fosfato de alumínio com inclusão de escória foi calcinada a 1100 °C as fases cristalinas identificadas foram: fosfatos de alumínio e ferro ($\text{Al}_{0,6}\text{Fe}_{0,35}(\text{PO}_4)$), fosfatos de cálcio e ferro ($\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)$), e quartzo (SiO_2 e Al_2O_3) (Figura 8).

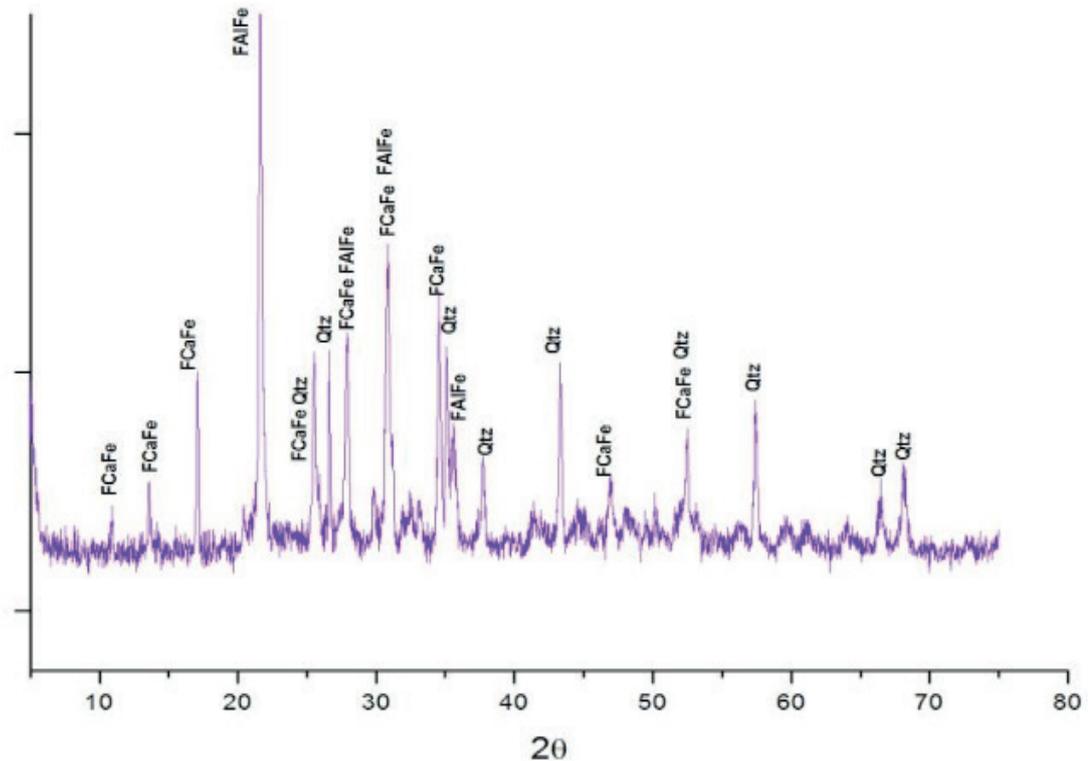


Figura 8. Difratoograma de raios-X da amostra do Termofosfato de Alumínio com a adição de escória, após calcinação a 1100 °C. FAlFe: Fosfato de Alumínio e Ferro; FCaFe : Fosfato de Cálcio e Ferro; Qtz: quartzo.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que:

1. Em termos percentuais, não houve diferença significativa na perda de massa durante a secagem em relação ao material *in natura*, porém, na calcinação estes percentuais tiveram um aumento relevante. Perdas em massa, durante a secagem são atribuídas à perda da água fisicamente adsorvida e, na calcinação está relacionado com a perda de água estrutural da matriz (desidroxilação) principalmente da crandalita.
2. Mineralogicamente o fosfato de alumínio está constituído principalmente pela fase crandallita ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que são minerais considerados como uma das principais fontes de P em solos. Alguns traços de woodhouseita ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), minerais encontrados em veios de quartzo, também estão presentes no mineral fosfático. A escória apresenta substâncias amorfas.
3. A calcinação da amostra na temperatura de 700 °C, resultou no desaparecimento quase total das estruturas cristalinas presentes no fosfato *in natura*, restando apenas traços de quartzo. Com o aumento da temperatura para 1100 °C é observada a recristalização do material, onde novas estruturas cristalinas como fosfatos de alumínio, fosfatos de alumínio e cálcio, fosfatos de alumínio ferro e cálcio e quartzo foram identificados.
4. Diante dos resultado acima expostos, pode-se concluir que a calcinação à 700 °C apresenta solubilidade necessária para ser utilizada como fertilizante, ou seja, nesta temperatura os nutrientes estão disponíveis para serem absorvidos pelos vegetais, porém faz-se necessário estudos de eficiência agronômica desses materiais, para determinar seu uso na agricultura.

5 | AGRADECIMENTOS

À EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, pelo fornecimento das amostras de fosfato de alumínio e escória.

Ao GMGA – Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) da UFPA, pelo auxílio nas análises por Difração de Raios-X e instalação laboratorial.

REFERÊNCIAS

BRASIL, E.C. et al. **Thermophosphates obtained of the combination of Aluminum Phosphate and Slag**. Proceedings 16th World Fertilizer Congress of CIEC Rio de Janeiro. 2014.

_____. **Eficiência de Termofosfatos de Alumínio com diferentes Temperaturas de Calcinação na Produção de Matéria Seca de Milho**. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Belém, PA, 2017.

CARVALHO, C.E. et al. **Avaliação completa dos recursos para produção de termofosfato: uma aplicação do PIR**. An. 3. Enc. Energ. Meio Rural. 2003.

LEONEL, C.M.L. **Estudo do processo de calcinação como operação unitária adicional na pelletização de minérios de ferro com altos valores de PPC.** Tese de doutorado, UFMG, Junho, 2011.

PRADO, R. M. et al. **Liberção de micronutrientes de uma escória aplicada em um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com mudas de goiabeira (*Psidiumguajava* L.).** Revista Brasileira de Fruticultura, v.24, p.536-542, 2002.

PRADO, F. M.; FERNANDES, F. M.; NATALE, W. **Efeito residual da escória de siderurgia como corretivo de acidez do solo na soqueira de cana-de-açúcar.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.27, p.287-296, 2003.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia.** Escola Técnica Aberta do Brasil, Cadernos E-TEC. Belém: IFPA: Santa Maria: UFSM, 2011. Disponível: http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos/ifpa/tecnico_metalurgica/siderurgia.pdf.

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

Data de submissão: 05/11/2019

Data de aceite: 08/01/2020

Wellington Bruno Silva de Jesus

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7737719249484101>

Alacid do Socorro Siqueira Neves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/4480788820987458>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia Química

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

José Antônio da Silva Souza

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia Química

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/6157348947425968>

Luiz Felipe Silva Pereira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia Química

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8120966243593671>

Roseane de Lima Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

Engenharia de Materiais

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/2445050278649015>

Verônica Scarpini Cândido

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8274665115727809>

Antonio Lourenço da Costa Neto

Universidade do Estado do Pará, Escola de
Enfermagem Magalhães Barata

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9706279507144450>

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

Universidade Federal do Pará, Proderna - ITEC

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9111525101529901>

Daniel José Lima de Sousa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia

Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7807631055051705>

RESUMO: O Alto-Forno é o principal equipamento em uso para a produção do ferro gusa. Para a redução do minério de ferro em gusa, são alimentados pelo topo do alto forno a carga composta por minério de ferro, carvão vegetal ou coque e calcário. Durante o processo de redução os gases redutores ascendentes

entram em contato com a carga e geram pós no interior do alto forno. Para que esse resíduo não seja lançado diretamente na atmosfera é necessário que haja a recuperação desse material particulado e uma das etapas é a lavagem da poeira do gás de alto-forno, que permite a separação dos particulados sólidos na forma de lama, denominada lama de alto-forno. O objetivo do presente trabalho é a caracterização físico e química da lama do alto-forno a carvão vegetal de uma siderúrgica integrada localizada na região sudeste do estado do Pará, e assim fornecer subsídios para estudos que busquem o reaproveitamento desse resíduo através da sinterização para torná-lo um material mais reativo e dar uma destinação ecologicamente correta e de acordo com as normas ambientais. Para isso, foram realizadas, em laboratório, análises como a granulometria, massa específica, difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X. Os teores dos óxidos predominantes foram 57,33 % de Fe₂O₃, 8,14 % de CaO, 5,6 % de SiO₂ e 1,37 % de ZnO).

PALAVRAS-CHAVE: Lama de alto-forno; Caracterização química ; Resíduo.

CHARACTERIZATION OF THE HIGH-OVEN MUD OF AN INTEGRATED SOUTHERN STEEL FROM PARÁ

ABSTRACT: The Blast Furnace is the main equipment in use for the production of pig iron. For the reduction of iron ore in pig iron are fed charged by the top of the blast furnace the cargo charge composed of iron ore, charcoal or coke and limestone. During the reduction process the ascending gases of reduction come in contact with the charge and generate powders inside the blast furnace. In order for this residue not to be released directly into the atmosphere, it is necessary to recover this particulate material and one of the steps is to wash the dust from the blast furnace gas, which allows the separation of the solid particulates in the form of sludge, The objective of the present work is the physical and chemical characterization of a blast furnace sludge from an integrated steel mill located in the southeastern region of the state of Pará, and thus provide subsidies for studies that seek the reuse of this residue through sintering to Make it a more reactive material and give an ecologically correct destination and according to environmental standards. For this, analyzes such as granulometry, specific mass, X-ray diffractometry and X-ray fluorescence were performed in the laboratory. The predominant oxides contents were 57.33% Fe₂O₃, 8.14% CaO, 5.6% SiO₂ and 1.37% ZnO).

KEYWORDS: Blast Furnace Sludge; Chemical Characterization; Residue.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente são geradas grandes quantidades de resíduos no setor siderúrgico, e esses resíduos na sua grande maioria não tem um destino e um tratamento adequado, o que vem de certa forma gerar custos a indústria com esse descarte. De acordo com Almeida e Melo (2001) um dos grandes problemas dos resíduos está na forma de

gerenciamento, sendo que uma parte significativa das indústrias independentes de gusa não dispõe de dados relativos à caracterização dos resíduos e, em geral, não existe uma preocupação quanto à destinação ambientalmente adequada.

Alguns estudos já realizados sobre o processo e a composição desses resíduos, em geral eles apresentam grandes quantidades de metais pesados, o que requer não só o aprofundamento de estudos sobre os mesmos mas também a busca por novas desse resíduo. Mas a grande questão é o que se fazer com esse material, ou seja uma forma de gerenciamento que venha a ter um retorno positivo a indústria, dando a destinação e o tratamento correto a esse material dentro da própria siderúrgica e que venha a trazer benefícios a indústria. Então ter o domínio e conhecimento da caracterização desse tipo de resíduo é de suma importância para se chegar a um método de aproveitamento de forma ambientalmente correta.

Em uma siderúrgica o equipamento mais importante é o alto forno, e claro o responsável pela geração de resíduos como; a poeira, a escória e a lama de alto forno. Essa lama é obtida através do processo de lavagem da poeira do gás de alto forno e separação de particulados sólidos. Por fim, o presente trabalho mostra a caracterização física e química da lama de alto forno de uma siderúrgica integrada no sudeste do Pará, com finalidade de fornecer embasamento para possíveis aplicações de acordo com as leis que regem a preservação do meio ambiente e claro beneficiar a indústria.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de poeira de aciaria elétrica, gentilmente, cedida pela SINOBRAS, siderúrgica integrada, em Marabá, município localizado no sudeste do Pará. Na caracterização da matéria prima (resíduo) deste estudo foi realizada a determinação de teor de umidade, a massa específica e a análise granulométrica. A caracterização química foi verificada por difração de raio-X e fluorescência de raio-X.

Para a verificação de teor de umidade foram colocados 150 g de lama de alto forno para secar por 24 horas a 105° C na estufa, depois pesou-se a massa seca e por diferença de massa, obteve-se o teor de umidade. Em seguida foi determinado a massa específica da lama de alto forno através da média de três amostras do material, utilizando o álcool como fluido por ter menor densidade que a água destilada. Já na análise granulométrica foi utilizado um jogo de peneiras da série Tyler de aberturas em mm: 0.147, 0.105, 0.074 e 0,053. O peneiramento foi realizado em agitador de peneiras por 20 minutos.

Por fim foi feita a difração de raio-X (DRX) no laboratório ig/UFGA com o aparelho difratômetro X'per Rt MPD-PRO Panalitical e a fluorescência de raio-X (FRX) em um espectrômetro X epsilon 3, marca Panalitical.

3 | RESULTADOS

Após as análises realizadas foram obtidos os resultados de teor de umidade, que chegou a 0,451 g de perda de umidade, ou seja aproximadamente 31% de perda de massa de água, o que podemos dizer ser um valor relativamente baixo, comparados a amostras de outros estudos. O valor médio da massa específica foi de 0,642 g para as análises realizadas em triplicata. A tabela 1 a seguir mostra os resultados obtidos na fluorescência de raio-X, que entre os vários óxidos, foi observado os maiores teores de Fe_2O_3 , CaO e ZnO . Os teores apresentados foram determinados por análise sem padrões (standardless) de elementos químicos de sódio a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raio-X Epsilon 3, marca panalytical.

A figura 1 mostra a análise de difração de raio-X (DRX) onde podemos observar picos de alguns óxidos como hematita Fe_2O_3 , calcita CaCO_3 , quartzo SiO_2 , magnetita Fe_3O_4 e wustita Fe_{9712}O , com os maiores picos de hematita, havendo também outras fases cristalinas minoritárias. E a figura 2, temos o gráfico da granulometria, onde temos o percentual de material retido, onde a maior quantidade de material retido se concentra.

AMOSTRA	LAMA DE ALTO FORNO	AMOSTRA	LAMA DE ALTO FORNO
Na_2O	0,45	ZnO	1,37
MgO	0,61	CaO	8,14
Al_2O_3	0,35	TiO_2	0,38
SiO_2	5,60	Cr_2O_3	0,04
P_2O_5	0,20	MnO	0,79
SO_3	0,82	Fe_2O_3	57,38
Cl	0,65	Br	0,06
K_2O	0,55	PbO	0,43

Tabela 1. Florescência de Raio X

A figura 1 mostra a análise de difração de raio-X (DRX) onde podemos observar picos de alguns óxidos como hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4) e wustita (Fe_{9712}O), com os maiores picos de hematita, havendo também outras fases cristalinas minoritárias.

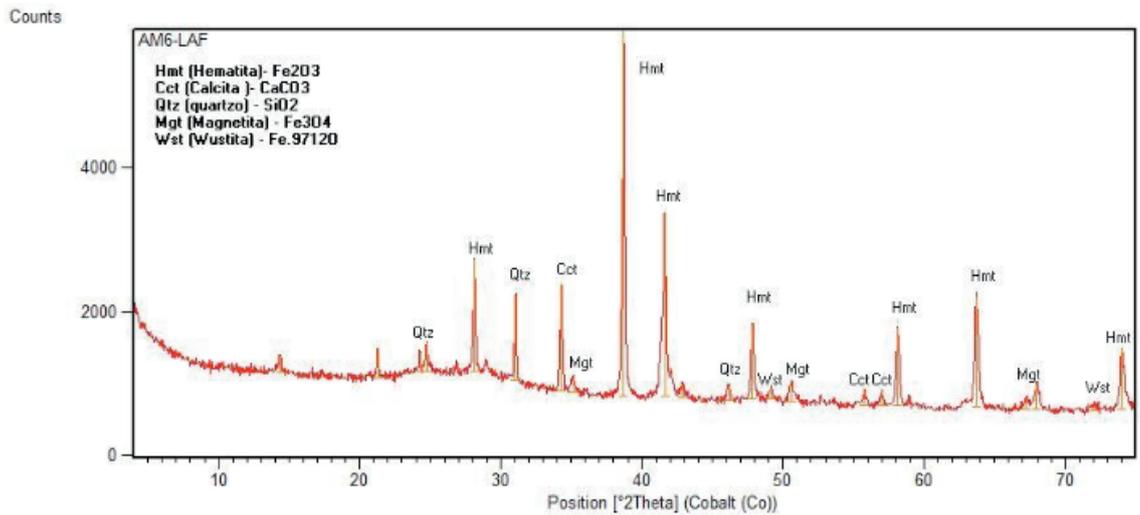


Figura 1. DRX

Na figura 2, têm-se o gráfico da granulometria, que apresenta o percentual do material retido para os diâmetros de abertura das malhas utilizadas. O percentual passante da abertura de 270 mesh é igual a 53,37% (fundo).

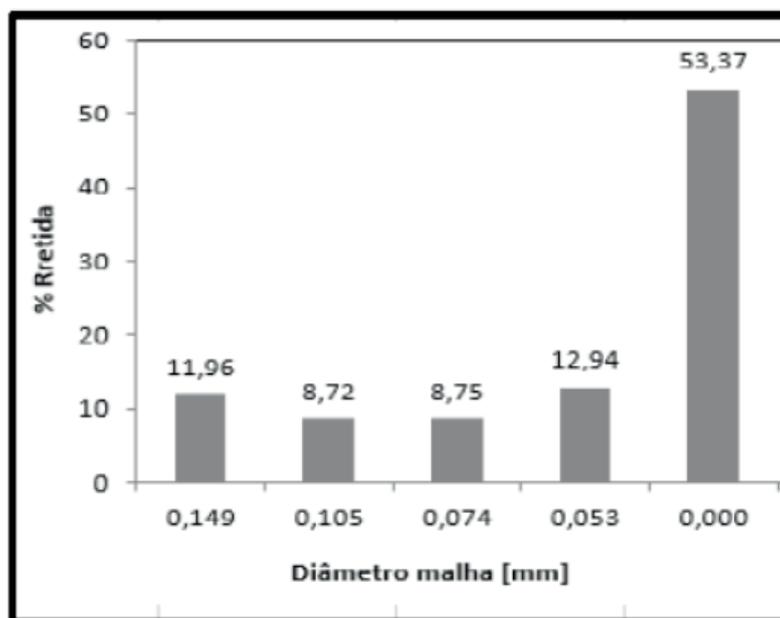


Figura 2. Granulometria

4 | CONCLUSÃO

O teor de umidade encontrado no material não é considerado elevado para o aproveitamento desse resíduo.

Nos resultados da análise granulométrica é possível observar que o material apresenta granulometria fina, abaixo de 0,053 mm.

As análises de DRX e FRX mostraram a quantidade e variedade de metais pesados que contém na matéria prima, predominando dióxidos de ferro, hematita,

calcita, magnetita, quartzo e wustita. As altas taxas de ferro indicam a possibilidade de reaproveitamento do subproduto no próprio alto-forno, na forma de briquetes e em indústrias cerâmicas.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, L. A. **Manual de siderurgia** – 2 ed. São Paulo: Arte e Ciência editora, 2005. 270p.

DALVAN, P. I. G.; REINERT, J.; REICHERT, J. M. **Método alternativo para a determinação da densidade de partículas do solo – exatidão, precisão e tempo de processamento**, Rev. Cie. Rur, Santa Maria, v. 36, n. 2, p. 664-668, abr. 2006.

NEVES, A. S. S.; DANIEL, B. T. F.; SOUZA, J. A.S.; QUARESMA, D. S.; PEREIRA, L. F. S.; MACEDO, E. N.; SILVA, M. V. R.; DIAS, L. M. M. **Caracterização física e química da carepa de laminação para estudo em sinterização**. In: 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 6., 2016, Belém. Conferências. Belém: UFPA/PA, 2016, p. 158-165.

OLIVEIRA, F. R.; SILVEIRA, C. S.; ASSIS, P. S. **Caracterização química e estudo de possíveis aplicações para a lama gerada em alto-forno**. In: 5° ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA - ENTEQUI, 4., 2012, Maceió. Conferências. Rio de Janeiro: UFF/RJ, 2010, p 56-61.

SILVA, G. V.; NASCIMENTO, R. C. **Reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos via processo de sinterização**. In: XI CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS. 9., 2014, Poços de Caldas. Conferências. Poços de Caldas: IFES/ES, 2014, p. 135-144.

VIEIRA, C. M. F.; DIAS, C.A.C. M.; MONTHE, A. V.; SANCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. **Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha Cerâmica**. Rev. Cer. São Paulo, v. 53, n. 5, p. 381-387, jan. 2007.

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

Data de aceite: 08/01/2020

Simone Silva Neves

Técnica de Controle de Processo, Vale S/A, Itabira, Brasil. E-mail: simonenevesminas@gmail.com

Filipe Mattos Gonçalves

Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), Departamento de Recursos Naturais, Ciências e Tecnologia Ambientais. João Monlevade, Brasil. E-mail: filipemattosg@hotmail.com

Júnia Soares Alexandrino

Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), Departamento de Recursos Naturais, Ciências e Tecnologia Ambientais. João Monlevade, Brasil.

Telma Ellen Drumond Ferreira

Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), Departamento de Recursos Naturais, Ciências e Tecnologia Ambientais. João Monlevade, Brasil.

RESUMO: As operações de cominuição correspondem a uma importante parcela do custo total nas unidades de beneficiamento de minérios. Neste contexto, o presente trabalho estudou a utilização de modelos equacionados para as operações de moagem visando à otimização destes processos. Para 79 amostras de furo de sonda de uma jazida do Quadrilátero Ferrífero, foram empregados o método padrão e três outros métodos equacionados, baseando-

se na função de seleção. Os resultados encontrados mostraram que o ensaio padrão por tentativa e erro ainda é mais assertivo do que os métodos equacionados com dois e três ensaios na estimação do tempo de remoagem. Porém, com uma nova proposta de correlação entre o parâmetro “k calculado” e “k ensaio padrão” do banco de dados para definição de um “k ajustado”, elevou-se para 88,6% o número de amostras que ficaram dentro das especificações de 4 a 6% retido na malha de moagem 0,075mm, sendo mais assertivo que o ensaio padrão que obteve 79,7%, ambos realizados com até 3 ensaios. Tal resultado mostra-se promissor na simulação de tempo de moagem e no aumento de produtividade para a empresa.

PALAVRAS-CHAVE: Minério de ferro; Produtividade; Remoagem; Função de seleção.

EQUATION METHOD FOR IRON ORE REGRINDING TIME FORECAST

ABSTRACT: Comminution operations correspond to a significant portion of the total cost of ore beneficiation units. In this context, the present work studied the use of equation models for grinding operations aiming to optimize these processes. For 79 borehole samples from Quadrilátero Ferrífero deposits, a standard method and three other methods

were employed, based on the selection function. The results showed that the standard method by trial and error is still more assertive than the two and three trial equations methods in the estimation of regrinding time. However, with a new approach based on the correlation between the parameter K calculated by the equation and the real K from database to define an “adjusted K”, the number of samples between the specifications of 4 to 6% retained in the milling mesh 0.075mm increased to 88,6%, being more assertive than the standard test that obtained 79.7%, both carried out with up to 3 tests. These results are promising for grinding time simulation and in the increase of productivity for the company.

KEYWORDS: Iron Ore; Productivity; Regrinding; Selection function.

1 | INTRODUÇÃO

O atual empobrecimento das jazidas de minério de ferro tem exigido cada vez mais o aprimoramento e adequação dos processos para promover a liberação entre as fases minerais (mineral minério e ganga). A modelagem e a simulação de circuitos de moagem de minérios tem sido estudada por mais de 50 anos e atualmente é tida como uma ferramenta indispensável, visto que a moagem corresponde à uma das etapas mais dispendiosas do beneficiamento de minérios [1]. Diante disso, a caracterização tecnológica do comportamento desses minérios na moagem é de suma importância para aumentar a produtividade e maximizar o aproveitamento de jazidas de baixo teor de ferro, possibilitando o aumento da vida útil de minas em fase de exaustão.

A maioria das literaturas estão voltadas para a previsão do consumo energético (WI de Bond, *Work Index*), que corresponde, numericamente, à energia total expressa em kWh por tonelada curta (907 kg) necessária para reduzir o minério [2]. No entanto, para os trabalhos de caracterização tecnológica voltados para estudos de variabilidade de minas ou jazidas, é necessária a moagem de uma grande quantidade de amostras, com o objetivo de adequar a granulometria do material aos processos subsequentes.

Visto isso, a presente pesquisa visou aumentar a produtividade da empresa, perfazendo testes em escala laboratorial, através da simplificação do ensaio de remoagem. Para os ensaios executados em escala de bancada, a metodologia para definir o tempo de remoagem pode ser empírica (por tentativa e erro) ou pelo método equacionado. Considerando a primeira opção, o número de ensaios pode variar de dois a cinco. Já no processo teórico, o tempo de moagem é previsto por meio de uma equação matemática, neste caso, utilizando-se neste de dois a três ensaios.

2 | MODELO TEÓRICO DO PROCESSO DE COMINUIÇÃO

Os modelos fenomenológicos usados para descrever a moagem de minérios tiveram origem por volta de 1950. Segundo preconizado por Beraldo [3], espera-se que haja gradativamente a aplicação da modelagem matemática nos processos de cominuição e que estes venham a complementar ou mesmo substituir o enfoque sob

o ponto de vista exclusivo da energia consumida. É notório, dada a sua base teórica, diferentemente do enfoque energético totalmente empírico, que o método cinético poderá propiciar uma oportunidade muito mais ampla para o desenvolvimento de novas tecnologias dos processos de fragmentação.

No processo de cominuição, eventos sucessivos de quebra acontecem dentro do moinho e levam em consideração três principais funções [4]:

- a) Função Seleção;
- b) Função de Quebra;
- c) Função Classificação.

Das premissas supracitadas, a Função Seleção é o modelo que será aplicado para descrever a evolução temporal da distribuição granulométrica das partículas em um moinho em bancada (*bach*).

Função Seleção ou Velocidade Específica de Quebra: de forma sucinta, a função seleção é a probabilidade que uma população de partículas possui de sofrer fragmentação. Nesse processo, a massa inicial $W_j (F)$ é submetida a cominuição. Após eventos sucessivos de quebra, uma parte da amostra sofre redução, enquanto o restante da fração permanece sem ter sido cominuída $W_j (P)$. A Equação 1 apresenta a relação entre a massa que sofreu cominuição e a massa inicial do minério [5]:

$$S_j = \frac{W_j (F) - W_j (P)}{W_j (P)} \quad (1)$$

A função de seleção pode ser determinada em ensaio pela velocidade de desaparecimento de material na granulometria de alimentação. Essa definição da função de seleção serve para qualquer processo de cominuição. Considerando-se a velocidade de quebra proporcional à massa de material, define-se como velocidade específica de quebra (S_j) a relação entre a velocidade de quebra e a massa existente, expressa pela Equação 2:

$$S_j = - \frac{dW_j}{dt} / W_j \quad (2)$$

Considerando a função de seleção constante, por integração tem-se a Equação 3:

$$W_j (t) = W_j(0) * e^{-S_j.t} \quad (3)$$

Para facilitar o entendimento, optou-se pela simplificação das seguintes siglas:

- $W_j(t) = R_p$, representa o percentual retido na malha de interesse do produto;
- $W_j(0) = R_f$, representa o percentual retido na malha de interesse da alimentação;
- $S_j = k$, neste caso, é a constante cinética característica do minério e das condições de moagem;
- t , representa o tempo de moagem aplicado ao minério.

Aplicando-se logaritmos naturais na Equação 3, obtêm-se:

$$\ln(R_p) = \ln(R_f) - kt \quad (4)$$

Resultando na expressão final:

$$t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{R_f}{R_p}\right) \quad (5)$$

Trabalhos desenvolvidos por Donda [6] aplicaram a Equação 5 para o desenvolvimento de um modelo cinético para previsão do consumo específico de energia em moinhos de pequenos diâmetros. Esse autor teve como foco o desenvolvimento de métodos que permitissem prever de forma mais assertiva o consumo energético, parâmetro fundamental para comprovar a viabilidade econômica de um empreendimento.

No entanto, vale ressaltar que para trabalhos rotineiros de laboratórios de caracterização tecnológica, a mesma Equação 5 pode ser aplicada para facilitar o processo dos ensaios de moagem em moinhos de pequenos diâmetros.

Estudos de Gonçalves et al. [7] comprovaram a aplicação e os ganhos obtidos por meio dessa expressão matemática aplicada a minério de ferro para a moagem primária. A aplicação da função seleção para prever o tempo de moagem em bancada mostrou-se promissora, devido à diminuição significativa da quantidade de ensaios realizados por amostras e consequente ganho de produtividade na execução dos ensaios.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consistiu no estudo de 79 amostras (furos de sondagem) provenientes de uma jazida de minério de ferro situada no Quadrilátero Ferrífero do Estado de Minas Gerais, pertencente à Vale S/A. Estas foram denominadas, baseando-se nos três litotipos predominantes, como sendo: IF (Itabirito Friável), IC (Itabirito Compacto) e IGO (Itabirito Goethítico). As amostras foram processadas em um laboratório de desenvolvimento de pesquisa mineral, sendo que a rota de

beneficiamento em questão contempla as etapas descritas na Figura 1.



Figura 1 – Fluxograma da rota de beneficiamento.

Este trabalho teve como foco o estudo da previsão do tempo de remoagem pelo método de empírico (tentativa e erro) e método equacionado. A análise mineralógica das amostras proveniente do underflow da deslamagem indicou que o grau de liberação das fases minerais se apresentou na malha de 0,075mm. Diante disso, os ensaios de remoagem tiveram essa malha como controle. Buscou-se de 4,0% a 6,0% de retido acumulado em 0,075mm.

Os ensaios foram conduzidos em moinho de bolas (Modelo MJ-BASC002-2010 – 220 v, 60 hz) com as seguintes dimensões: diâmetro interno da jarra de 193 mm e comprimento de 304 mm, sendo a rotação de 72 rpm. O percentual de sólidos aplicado foi de 65%, volume de polpa de 2000 mL e massa seca de aproximadamente 2500 g. A carga moedora foi composta como demonstrado na Tabela 1.

Diâmetro (mm)		Massa (g)	
Valor padrão	Desvio	Valor padrão	Desvio
38,1	± 3	11007	± 50
25,4	± 2	3430	± 20
19,1	± 2	1527	± 10
12,7	± 2	913	± 5

Tabela 1 – Distribuição carga de bolas

A Figura 2 apresenta as metodologias empregadas para a realização dos ensaios de moagem aplicando o método equacionado. Inicialmente, as etapas são análogas, mas a partir do 3º passo cada metodologia segue um fluxo distinto. A rota 1 do fluxograma ilustrado na Figura 2 mostra a metodologia utilizada para dois ensaios de moagem, e a rota 2 apresenta o método para três ensaios.

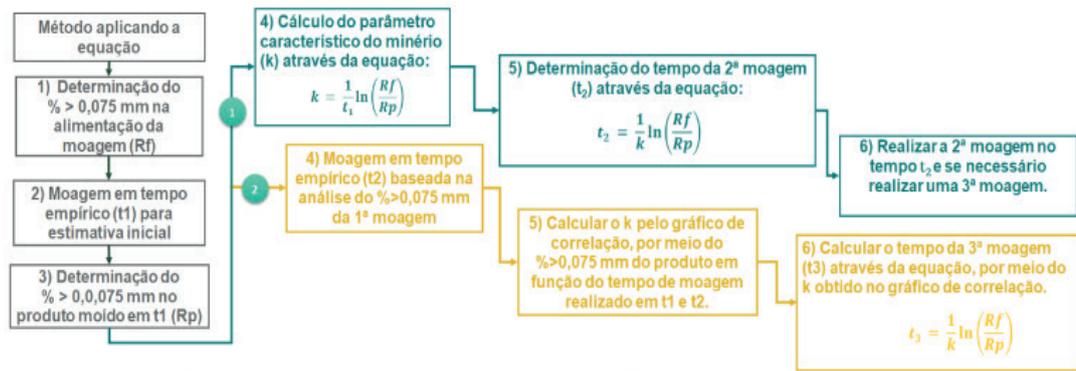


Figura 2 – Fluxograma com as rotas dos métodos equacionados 1 e 2

4 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Gráfico A da Figura 3 apresenta a distribuição de amostras por litologia, de acordo com o método aplicado. Observa-se que a participação percentual de litologia é muito próxima para os três métodos estudados. Já o Gráfico B mostra a quantidade de ensaios realizados e a porcentagem de amostras utilizadas por método aplicado. Para o ensaio padrão e método 1 foram estudadas 79 amostras e, para o método 2, utilizou-se um total de 45 amostras (selecionadas apenas as amostras em que se aplicou no mínimo três ensaios de moagem).

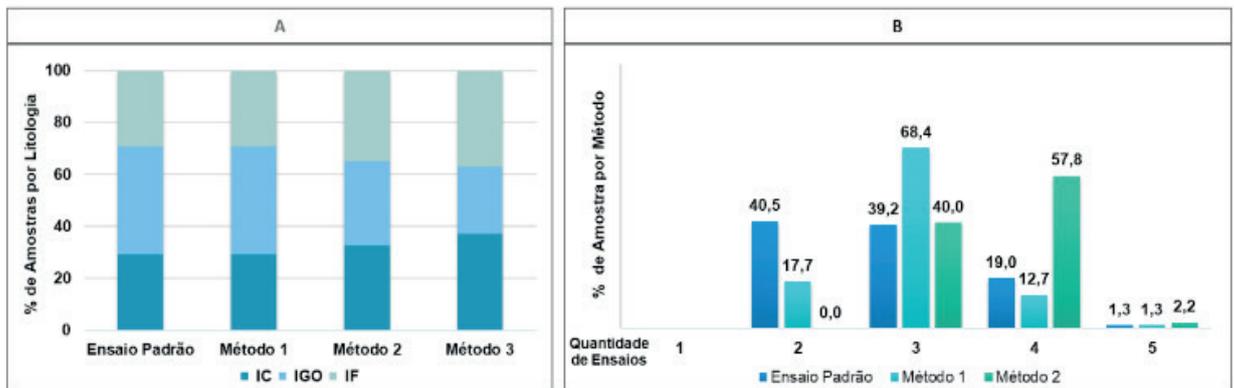


Figura 3 – Distribuição de amostra por litologia e método de ensaio

4.1 Ensaios Padrão

Conforme mostra o Gráfico B da Figura 3, com o uso do ensaio padrão, cerca de 40,5% das amostras precisou de dois ensaios para se atingir de 4,0% a 6,0% retido acumulado na malha de moagem (0,075mm). No total, foram realizados 222 ensaios de remoagem.

4.2 Método 1 - Resultado para dois ensaios de moagem

Conforme mostra o Gráfico B da Figura 3, para dois ensaios, apenas 17,7% das amostras atingiram de 4,0% a 6,0% retido acumulado na malha de moagem (0,075mm). No total, foram realizados 235 ensaios de remoagem. Comparando com o ensaio padrão (222 ensaios), houve um aumento de 5,9% na quantidade de ensaios.

Tal fato mostra que a aplicação do ensaio padrão ainda é mais assertivo e viável do que o método 1, visto que ambos usam dois ensaios de moagem.

A Tabela 2 mostra uma média dos parâmetros com base no banco de dados para a definição do tempo de remoagem por meio de dois ensaios. Os campos em cinza se referem aos dados de entrada (provenientes do ensaio padrão) e as células em branco são campos calculados pelo método equacionado.

Ensaio #	0	1	2	3	4
%+0,075mm Ensaio padrão	53,1	15,7	6,6		
%+0,075mm Desejado	--	5,0	5,0		
Tempo Estimado (min)	0,0	23,0	44,6		
Tempo Ensaio padrão (min)	0,0	23,0	34,9		
k Calculado	--	0,053	0,059		

Tabela 2 – Parâmetros ensaio de remoagem para método 1

Observa-se a diferença de 9,7 minutos em relação ao tempo estimado pela equação (44,6 minutos) quando comparado com o tempo real praticado no ensaio padrão (34,9 minutos). Tal diferença representa uma adversidade ao aplicar a equação, pois se o tempo estimado fosse praticado, este caracterizaria uma sobremoagem do produto. Como nos estudos de variabilidade, a massa do ensaio é restrita e qualquer perda é significativa.

O gráfico da Figura 6 apresenta o tempo de moagem e a litologia para as 79 amostras estudadas, comparando a metodologia de ensaio padrão e o método 1 para previsão do tempo de remoagem.

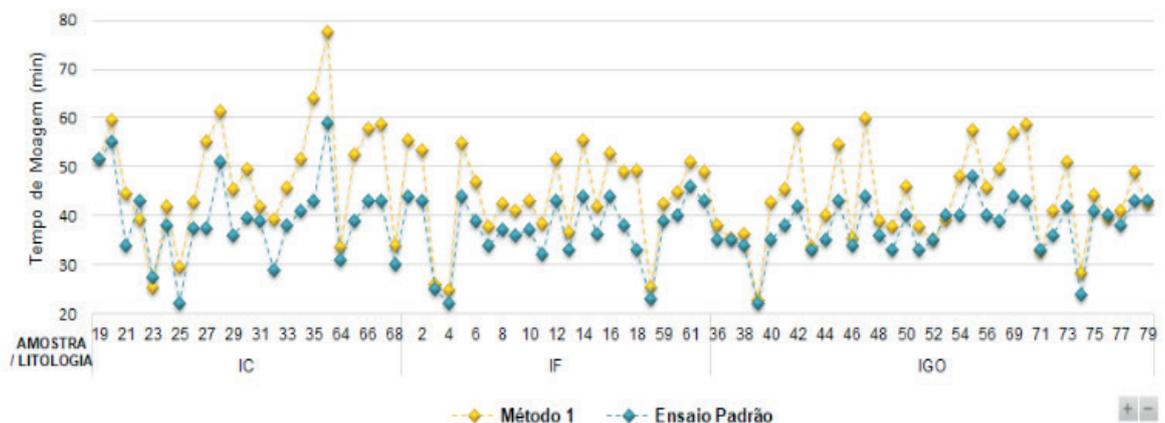


Figura 5 – Distribuição do tempo de moagem por amostra/litologia para método 1

No geral, identifica-se que o tempo de moagem previsto pela equação tem

uma tendência de ficar bem acima do tempo encontrado no ensaio padrão. Além da sobremoagem, que gera um produto fora das especificações, esse aumento de tempo eleva o custo com homem x hora trabalhada e o desgaste do moinho, configurando uma perda de produtividade.

4.3 Método 2 - Resultado para três ensaios de moagem

Na tentativa de reduzir os efeitos da extrapolação do método 1, utilizou-se três ensaios para se atingir de 4,0% a 6,0% retido acumulado na malha de moagem (0,075mm). Conforme mostra o Gráfico B da Figura 2, apenas 40,0% das amostras ficaram dentro dos parâmetros, ao se aplicar a equação segundo o método 2. No total, para o conjunto de 45 amostras que passaram pela terceira fragmentação, foram realizados 163 ensaios de moagem.

A Tabela 3 apresenta a média dos parâmetros com base no banco de dados para a definição do tempo de remoagem por meio de três ensaios. Novamente, verificou-se um maior tempo estimado do que o real, que neste caso foi de 5,5 minutos.

Ensaio #	0	1	2	3	4
%+0,075mm Ensaio padrão	54,4	16,2	8,2	5,7	
%+0,075mm Desejado	--	5,0	5,0	5,0	
Tempo Estimado (min)	0,0	24,0	34,0	43,6	
Tempo Ensaio padrão (min)	0,0	24,0	34,0	38,1	
k	--	0,051	0,055	0,058	

Tabela 3 – Parâmetros ensaio de remoagem para método 2

No intuito de comprovar essa tendência, o gráfico da Figura 9 apresenta a diferença entre o tempo de moagem do ensaio padrão e o método equacionado 2 para as 45 amostras estudadas.

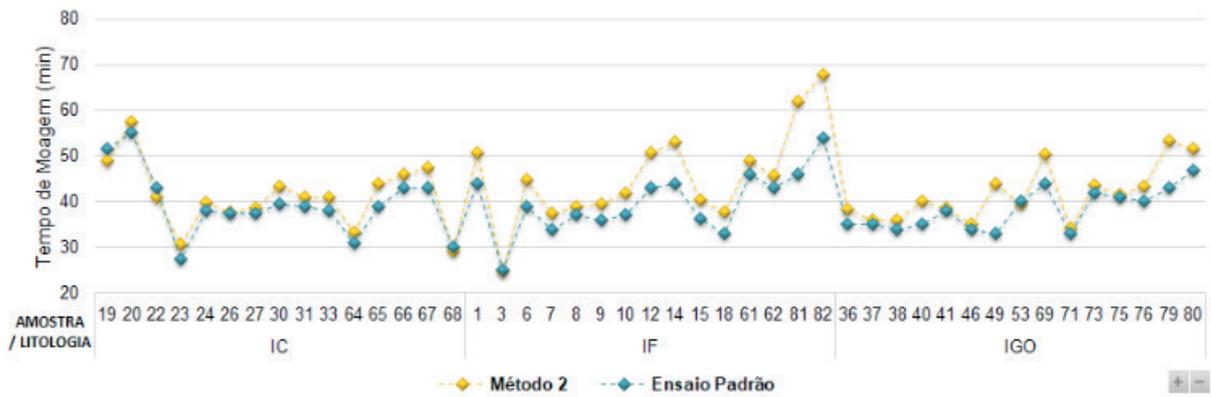


Figura 7 – Distribuição do tempo de moagem por amostra/litologia para método 2

Nota-se que o tempo de moagem previsto pela equação tem uma tendência de ficar acima do tempo encontrado no ensaio padrão, mas a diferença foi ligeiramente menor do que o encontrado no método 1, sendo mais assertivo neste sentido. Porém, vale ressaltar que esse método exigiu, proporcionalmente, uma maior quantidade de testes (173 ensaios), portanto, tal fato deve ser levado em consideração quanto à produtividade entre os métodos.

Durante os estudos, tanto para o método padrão quanto para os métodos equacionados 1 e 2, não se constatou nenhuma tendência significativa de melhor ou pior ajustamento das metodologias segundo os três tipos de minérios Itabiríticos IF, IC, IGO utilizados.

4.4 Método 3 - Resultado para três ensaios moagem com “k ajustado”

Visto que a utilização das metodologias 1 e 2 mostraram resultados inferiores aos do ensaio padrão com relação à produtividade para a empresa, a equipe considerou a possibilidade de uma nova proposta para obtenção do tempo de moagem adequado para atingir o percentual retido na malha de interesse, utilizando os seguintes passos:

- I. Fazer a correlação entre o “k calculado” e o “k ensaio padrão”, conforme o gráfico da Figura 8;
- II. Aplicar a Equação 6 encontrada pelo gráfico de correlação para obter o “k ajustado”, utilizando o “k calculado”. Este último parâmetro foi calculado conforme o método 2 apresentando anteriormente;
- III. Calcular novamente o tempo de moagem pela Equação 5, considerando agora dois ensaios iniciais e o “k ajustado”.

O gráfico da Figura 8 apresenta a correlação entre o “k calculado” e o “k ensaio padrão”, onde foram encontrados o coeficiente de correlação de Pearson e a equação de regressão (Equação 6) para o método dos mínimos quadráticos [8].

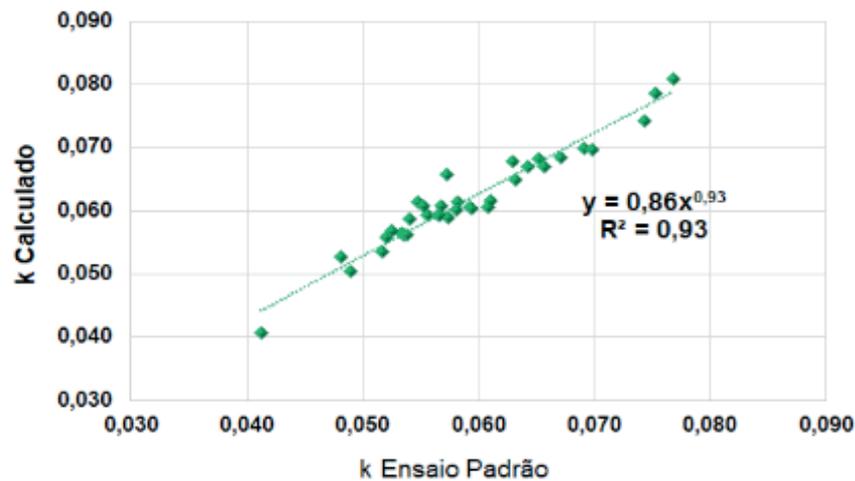


Figura 8 – Correlação entre os parâmetros k

Observa-se boa correlação entre os parâmetros (0,93) e a equação utilizada para o cálculo do “k ajustado” é a Equação 6.

$$k \text{ ajustado} = 0,86 * k \text{ calculado}^{0,93} \quad (6)$$

A Tabela 4 apresenta os dados referentes a parte do banco de dados das 35 amostras estudadas no método 3.

Amostra	Litologia	Teor Fe (%)	Rf em 0,075mm	K Calculado	k Ajustado	K Ensaio Padrão	TEMPO DE MAOGEM (min)			Rp em 0,075mm	Desvio Absoluto (Tempo k ajustado - Tempo k Ensaio Padrão)
							3º Ensaio (k Calculado)	3º Ensaio (k ajustado)	3º Ensaio (Ensaio Padrão)		
3	IF	49,40	36,65	0,074	0,077	0,074	26,8	23,9	25,0	5,9	-1,1
7	IF	58,07	50,02	0,057	0,060	0,059	37,8	35,9	34,0	5,9	1,9
8	IF	48,27	55,07	0,057	0,060	0,059	39,0	37,0	37,0	5,9	0,0
20	IC	46,20	58,10	0,041	0,044	0,041	59,5	54,7	55,0	5,5	-0,3
23	IC	36,12	48,64	0,077	0,079	0,081	30,6	29,4	27,5	4,6	1,9
24	IC	38,68	51,14	0,057	0,060	0,061	40,9	37,7	38,0	5,3	-0,3
36	IGO	40,04	49,42	0,063	0,066	0,068	38,4	36,6	35,0	4,4	1,6
37	IGO	59,96	54,13	0,067	0,070	0,068	35,9	34,4	35,0	4,9	-0,6
38	IGO	45,58	43,63	0,065	0,068	0,068	35,9	34,4	34,0	4,2	0,4

Tabela 4 - Banco de dados para o método 3

De acordo com essa metodologia, o valor do “k ajustado” aproximou-se mais do “k ensaio padrão”. Isso aumentou a assertividade de previsão do tempo de remoagem pelo método equacionado, ficando bem próximo do tempo calculado no ensaio padrão.

O Gráfico C da Figura 9 indica boa correlação entre o tempo previsto pela equação e o tempo real (encontrado pelo ensaio padrão). Após a aplicação da Equação 6 e cálculo do tempo de moagem do 3º ensaio pelo “k ajustado”, o percentual de

assertividade de enquadramento na especificação eleva para 88,6%, enquanto que o método padrão apresentou valor de 71,4%, considerando até três ensaios de moagem (Gráfico D, Figura 9).

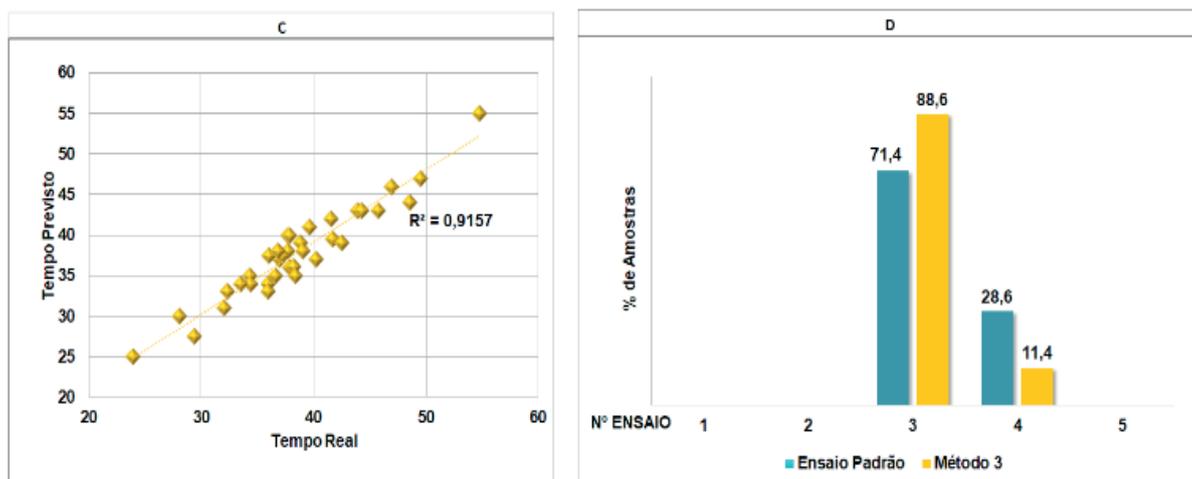


Figura 9 - Comparativo metodologia ensaio padrão x ensaio equação (método 3)

Com isso, para as 35 amostras estudadas neste método, a quantidade de ensaios reduz de 115 para 108 ensaios (6,1% de redução). No entanto, vale ressaltar que apesar da quantidade ter ficado próxima, torna-se viável a aplicação da metodologia 3, uma vez que a definição do tempo de moagem pelo ensaio padrão é subjetiva, tendo como principais variáveis a experiência e a percepção do executante dos ensaios, o que pode dificultar a operação do processo.

5 | CONCLUSÕES

A análise laboratorial do tempo de moagem constitui um fator de extrema importância para o dimensionamento dos processos subsequentes nos empreendimentos de mineração. Este estudo referiu-se ao comparativo do método padrão *versus* a utilização da função seleção para determinação do tempo de remoagem em bancada.

Para o método 1, com dois ensaios de moagem, somente 17,7% das amostras se encaixaram na faixa de especificação, ao aplicar-se a equação. Já no método 2, onde se aplicou três ensaios, apenas 40,0% das amostras apresentaram resultados satisfatórios. Diante disso, para esses dois métodos, tornou-se inviável a aplicação da equação para estimar o tempo da próxima moagem, uma vez que o método padrão apresentou-se mais assertivo. Durante todo o processo, não se observou influência expressiva do tipo litológico no rendimento dos métodos estudados.

A nova proposta de metodologia 3, com o ajuste do k pela Equação 6, mostrou resultados significativos, posto que 88,6% das amostras se enquadram dentro da especificação de 4 a 6% de retido na malha de 0,075 mm. Tal fato comprova a eficácia do ajuste diante do banco de dados apresentados.

Dessa forma, essa nova concepção pode contribuir de forma significativa para a minimização dos erros durante os processos de remoagem, além de diminuir a subjetividade dos métodos, facilitando a operação do técnico e ao mesmo tempo, agregando produtividade.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas Tecnológicas da Vale S/A, pela doação do banco de dados das amostras, e à Universidade do Estado de Minas Gerais, pela iniciativa da proposta e motivação ao desafio do estudo.

REFERÊNCIAS

LIMA, L. R. P. A.; NUNES, J. N. Avaliação da cinética de moagem do minério da Jacobina Mineração e Comércio. Revista Holos, vol. 5, p. 393-401, 2014.

HERBST, J. A.; LO, Y. C.; FLINTOFF, B. Size liberation. Principles of mineral processing. SME, p.61-118, 2003.

BERALDO, J. L. Moagem de Minérios em Moinhos Tubulares. São Paulo: Edgar Blücher, 215 p. 1984.

MONTENEGRO, L. C. M. Aplicação de métodos numéricos na simulação da moagem em moinho de bolas utilizando o modelo do balanço populacional. Dissertação de Mestrado. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997. 125p.

AUSTIN, L.G., CONCHA, F., Diseño y simulación de circuitos de molyenda y clasificación, CYTED. 1993.

DONDA, J. D. Um método para prever o consumo específico de energia na remoagem de concentrados de minérios de ferro em moinhos de bolas. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

GONÇALVES, T. A. R. et al. Aumento de produtividade dos ensaios de moagem em escala de laboratório, utilizando equações matemáticas simples. In: 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro & 2º Simpósio de Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. Belo Horizonte, Minas Gerais. 2014.

FILHO, D. B. F.; JÚNIOR, J. A. S. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). Revista Política Hoje, vol. 18, n.1, p.115-146. 2009.

SOBRE O ORGANIZADOR

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

ÍNDICE REMISSIVO

A

Alumina-zircônia 154, 156

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

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

B

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

Biomateriais 74, 75, 209

C

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

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

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

E

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

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

Engenharia tecidual 74

Espaçamento de fibra 1

F

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

Fator de Qualidade 146, 147, 151, 152

Fibra de Juta 10, 12, 22

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

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

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

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

Filtro 23, 28, 33, 97

Fosfato metálico 133

Fotocatálise 133, 134, 135, 142, 144

G

Gelatina 108, 110, 111

Genossensores 64, 65, 66

H

H₂S 23, 24, 25, 28, 29, 32, 33, 34

Híbrido 10, 13, 21

I

Indutores Internos 146, 151

L

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

LaNiO₃ 119, 120, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 131

M

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

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

N

Nanocompósito 96, 99, 101, 104, 105

Nanocristais 162

Nanopartículas de Ouro 63, 66, 68

Nanotubo de carbono 51, 87

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

Núcleo/casca 162

O

Ocratoxina A 51, 52, 87, 88

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

P

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

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

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

Poli(ácido láctico) 96, 97

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

R

Rádio Frequência 146, 147

S

Síntese coloidal 162

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

T

Teoria mesoscópica do contínuo 36, 39

U

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

