



Ciências Exatas e da Terra: Conhecimentos Estratégicos para o Desenvolvimento do País

Júlio César Ribeiro
(Organizador)

 Atena
Editora
Ano 2020



Ciências Exatas e da Terra: Conhecimentos Estratégicos para o Desenvolvimento do País

Júlio César Ribeiro
(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

Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro

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

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. Elio 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

Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros

Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice

Prof. Dr. Julio Cândido de Meirelles Júnior – 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

Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros

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
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof^a Dr^a Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof^a Dr^a 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
Prof^a Dr^a Girelene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^a Dr^a Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Prof^a Dr^a Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof^a Dr^a 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
Prof^a Dr^a 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
Prof^a Dr^a Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Prof^a Dr^a Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof^a Dr^a Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Prof^a Dr^a Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof^a Dr^a Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
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
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Prof^a Dr^a Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof^a Dr^a Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof^a Dr^a Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Prof^a Dr^a Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a 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
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
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. Me. Abrão Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Dr. Edvaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Profª Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco

Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
C569	Ciências exatas e da terra [recurso eletrônico] : conhecimentos estratégicos para o desenvolvimento do país / Organizador Júlio César Ribeiro. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-160-2 DOI 10.22533/at.ed.602200207 1. Ciências exatas e da terra – Pesquisa – Brasil. 2. Tecnologia e inovação. I. Ribeiro, Júlio César. CDD 500
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento socioeconômico do País está assentado primordialmente na inovação baseada no seu desenvolvimento científico e tecnológico.

É notado, principalmente nos últimos anos, que há grande necessidade de fortalecimento e expansão da capacidade de pesquisa e de inovação, bem como o aprimoramento dos conhecimentos já adquiridos pela sociedade.

Neste contexto, o E-book “Ciências Exatas e da Terra: Conhecimentos Estratégicos para o Desenvolvimento do País” foi composto por uma coletânea de trabalhos relacionados às Ciências Exatas e da Terra que contemplam os mais variados temas ligados ao desenvolvimento.

Os 20 capítulos que constituem a presente obra, elaborados por pesquisadores de diversas instituições de pesquisa, permitem aos leitores analisar e discutir assuntos tais como: importância das ondas eletromagnéticas e transmissão na camada da ionosfera, produção de filmes de polímeros a partir de diferentes complexos para aplicação em células solares, estudo de diferentes metodologias na caracterização de material polimérico, utilização de modelagem numérica na investigação da dispersão de plumas poluentes, aplicação de malhas computacionais para a verificação do transporte de doenças de plantas pelo ar, dentre outros assuntos de relevância para as Ciências Exatas e da Terra.

O organizador e a Atena Editora agradecem aos autores e instituições envolvidas nos trabalhos que compõe a presente obra.

Por fim, esperamos que este E-book possa proporcionar reflexões significativas que contribuam para o aprimoramento do conhecimento e desenvolvimento de novas pesquisas.

Boa leitura!

Júlio César Ribeiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1

ANÁLISE DAS ORIENTAÇÕES DE COMO DEMARCAR A IMAGINÁRIA LINHA DE PREAMAR MÉDIA DE 1831

Flavio Boscatto
Cesar Rogério Cabral
Everton da Silva

DOI 10.22533/at.ed.6022002071

CAPÍTULO 2 13

NUMERICAL MODELING OF SEWAGE OUTFALLS PLUMES IN THE COAST OF THE STATE OF PARANÁ – BRAZIL

Paola Galluzzi Polesi
Joseph Harari
Tiago Cortez
Samuel Hora Yang

DOI 10.22533/at.ed.6022002072

CAPÍTULO 3 30

APLICAÇÃO DO MÉTODO GOD E ESTATÍSTICA MULTIVARIADA NO ESTUDO DA VULNERABILIDADE DE AQUÍFERO À CONTAMINAÇÃO EM ARACAJU/SE

José Batista Siqueira
Thomaz Oliveira Teixeira
Samiramisthaís Souza Linhares
Luiz Alberto Vedana
Paulo Henrique Stefano

DOI 10.22533/at.ed.6022002073

CAPÍTULO 4 43

ANÁLISES DE GERAÇÃO DE MALHA NA MODELAGEM NUMÉRICA DE TROCADORES DE CALOR SOLO-AR

Michel Kepes Rodrigues
Jairo Valões de Alencar Ramalho
Ruth da Silva Brum
Luiz Alberto Oliveira Rocha
Elizaldo Domingues dos Santos
Liércio André Isoldi

DOI 10.22533/at.ed.6022002074

CAPÍTULO 5 55

AS ONDAS ELETROMAGNÉTICAS E APLICAÇÃO NA TRANSMISSÃO NA CAMADA DA IONOSFERA

José Augusto dos Santos Cardoso
Wendel Correa dos Santos
José Francisco da Silva Costa
Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
Sebastião Gomes Silva
Manuel de Jesus dos Santos Costa
Alessandre Sampaio-Silva

DOI 10.22533/at.ed.6022002075

CAPÍTULO 6	76
DECIFRANDO O ARCO-ÍRIS E O EFEITO GLÓRIA: UMA ABORDAGEM UTILIZANDO SISTEMAS DINÂMICOS	
Janaína Dias da Silva	
Alberto Tufaile	
DOI 10.22533/at.ed.6022002076	
CAPÍTULO 7	88
MAGIC: INTERAÇÃO ENTRE HOBBY E LUCRO	
Victor Ferreira da Silva	
Édipo Menezes da Silva	
Kelly Pereira de Lima	
João Domingos Scalon	
DOI 10.22533/at.ed.6022002077	
CAPÍTULO 8	93
A SOCIEDADE DA INFORMAÇÃO E O LIXO ELETRÔNICO: DESAFIOS, REFLEXÕES E OPORTUNIDADES	
Fábio Henrique Angelo dos Santos	
Luana Maia Woida	
DOI 10.22533/at.ed.6022002078	
CAPÍTULO 9	109
APLICAÇÃO SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA NO PROCESSO DE SECAGEM DO ABIU	
Nathalia Cristina Ramos Lima	
Julles Mitoura dos Santos Junior	
Emilio Émerson Xavier Guimarães Filho	
Ronaldo Maison Martins Costa	
Audirene Amorim Santana	
DOI 10.22533/at.ed.6022002079	
CAPÍTULO 10	119
BIOCONTROLE DO ÓLEO ESSENCIAL DE ORIGANUM VULGARE FRENTE ÀS LARVAS DE <i>Aedes aegypti</i> (DIPTERA: CULICIDAE)	
Juliana de Sousa Figueiredo	
Felipe Pereira da Silva Santos	
Matheus Oliveira do Nascimento	
Patrícia e Silva Alves	
Lucas Mendes Feitosa Dias	
Layana Karine Farias Lima	
Aline Aparecida Carvalho França	
Edymiláis da Silva Sousa	
Pedro Vitor Oliveira Silva Furtado	
Veruska Cavalcanti Barros	
José Luiz Silva Sá	
Christiane Mendes Feitosa	
DOI 10.22533/at.ed.60220020710	
CAPÍTULO 11	133
COMPLEXOS B-DICETONATOS LUMINESCENTES BASEADOS EM ÍONS TERRAS RARAS DISPERSOS EM POLÍMEROSS TRANSPARENTES PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES	
Gabriel de Morais Rodrigues	
Ivan Guide Nunes da Silva	
Danilo Mustafa	
DOI 10.22533/at.ed.60220020711	

CAPÍTULO 12 146

SÍNTSE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DAS PENEIRAS MOLECULARES: SBA-16, FDU-12, SBA-15 E MCM-41

Mayara Resende Alves
Mateus Freitas Paiva
Elon Ferreira de Freitas
Sílvia Cláudia Loureiro Dias
José Alves Dias

DOI 10.22533/at.ed.60220020712

CAPÍTULO 13 160

UMA EFICIENTE SÍNTSE DE DERIVADOS DE TRIARILMETANO

Shirley Muniz Machado Rodrigues
Giovanni Stoppa Baviera
Daniel Previdi
Alexandre de Almeida Matias
Paulo Marcos Donate

DOI 10.22533/at.ed.60220020713

CAPÍTULO 14 170

IDENTIFICAÇÃO NÃO INVASIVA DE MATERIAL POLIMÉRICO COM A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FTIR: BANCO DE DADOS DE REFERÊNCIA E APLICAÇÃO PRÁTICA

Fabrício de Melo Rodrigues Barbosa
Márcia de Almeida Rizzutto
Wanda Gabriel Pereira Engel

DOI 10.22533/at.ed.60220020714

CAPÍTULO 15 183

SOLOS DO BRASIL: GÊNESE, CLASSIFICAÇÃO E LIMITAÇÕES AO USO

Carlos Roberto Pinheiro Junior
Marcos Gervasio Pereira
Eduardo Carvalho da Silva Neto
Lúcia Helena Cunha dos Anjos
Ademir Fontana

DOI 10.22533/at.ed.60220020715

CAPÍTULO 16 200

DETERMINAÇÃO DE HEXAZINONA EM AMOSTRAS DE SOLO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Auriléia Pereira da Silva
Lucina Rocha Sousa

DOI 10.22533/at.ed.60220020716

CAPÍTULO 17 225

GERAÇÃO DE MALHA PARA DESCREVER A DISPERSÃO DA FERRUGEM DA SOJA NO PARANÁ

Eduardo Oliveira Belinelli
Paulo Laerte Natti
Neyva Maria Lopes Romeiro
Eliandro Rodrigues Cirilo
Lucas Henrique Fantin
Karla Braga de Oliveira
Marcelo Giovanetti Canteri
Érica Regina Takano Natti

DOI 10.22533/at.ed.60220020717

CAPÍTULO 18 **240**

ESTUDO DA ARTE SOBRE A UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL A PARTIR DA PRODUÇÃO DE ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR

Raquel Santos da Silva

Danielle Christine Almeida Jaguaribe

Joelma Morais Ferreira

DOI 10.22533/at.ed.60220020718

CAPÍTULO 19 **249**

FORMAS ASSOCIATIVISTAS DA COMUNIDADE QUILOMBOLA NOSSA SENHORA DO LIVRAMENTO, IGARAPÉ-AÇU/PA

Jéssica Vasconcelos Ferreira

Raiana Rocha Pereira

Francisco Laurimar do Nascimento Andrade

Fabiana Mar dos Santos

Nayra Silva do Vale

Luiz Cláudio Moreira Melo Júnior

Elei Teresinha Dias da Silva

DOI 10.22533/at.ed.60220020719

CAPÍTULO 20 **259**

ESTUDO DO EFEITO MEMÓRIA E FOTOLUMINESCÊNCIA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Alexandre Candido Teixeira

Alysson Ferreira Morais

Ivan Guide Nunes da Silva

Danilo Mustafa

DOI 10.22533/at.ed.60220020720

SOBRE O ORGANIZADOR..... **273****ÍNDICE REMISSIVO** **274**

ANÁLISE DAS ORIENTAÇÕES DE COMO DEMARCAR A IMAGINÁRIA LINHA DE PREAMAR MÉDIA DE 1831

Data de aceite: 24/06/2020

Flavio Boscatto

Instituto Federal de Santa Catarina – IFSC, Curso
Técnico em Agrimensura,
Florianópolis - SC.

Cesar Rogério Cabral

Instituto Federal de Santa Catarina – IFSC, Curso
Técnico em Agrimensura,
Florianópolis - SC.

Everton da Silva

Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC,
Departamento de Geociências, Campus Reitor
João David Ferreira Lima,
Florianópolis-SC.

RESUMO: Os terrenos de marinha e seus acréscidos são considerados pela Constituição Federal como bens da União e a sua demarcação, concessão de uso dessas áreas e cobranças de taxas de ocupação são de competência da Secretaria do Patrimônio da União (SPU). A SPU possui procedimentos para a demarcação dos terrenos de marinha, mas atualmente existem diversas ações judiciais discutindo o posicionamento dos elementos que fixam os terrenos de marinha, sendo a Linha de Preamar Média de 1831 (LPM) a principal referência, bem como os procedimentos adotados pela SPU. O presente

artigo teve como objetivo levantar aspectos legais e técnicos que estão relacionados à LPM imaginária de 1831 e os procedimentos de demarcação adotados atualmente, o trabalho aponta parâmetros técnicos utilizados que não estão descritos claramente nas Leis, além de apresentar inconsistências e falta de informações para o posicionamento adequado, ao nível do Cadastro Territorial, dos terrenos de marinha e imóveis alodiais que venham limitar com estes. Os terrenos de marinha configurados atualmente e como vem sendo demarcados pela SPU serão eternamente questionados gerando custos incalculáveis ao cidadão e aos cofres públicos, por isso o Brasil necessita de um esforço para estudar tecnicamente a viabilidade da manutenção desses terrenos para se definir parâmetros consistentes para a demarcação ou a extinção desse elemento jurídico.

PALAVRAS-CHAVE: Terrenos de marinha, linha de preamar média de 1831, orientações normativas da SPU.

ANALYSIS OF THE GUIDELINES FOR HOW TO DEMARGE THE IMAGINARY AVARAGE HIGH-WATER LINE OF 1831

ABSTRACT: The marine lands and their additions are considered by the Federal Constitution as Union assets and their demarcation, concession of use of these areas

and collection of occupancy rates are the responsibility of the Union Patrimony Secretariat (SPU). The SPU has procedures for the demarcation of the marine lands but there are currently several lawsuits discussing the positioning of the elements that fix the marine lands, with the medium high-water line of 1831 (LPM) being the main reference, as well as the procedures adopted by the SPU. The present article aims to raise legal and technical aspects related to the imaginary LPM of 1831 and the demarcation procedures currently adopted, the work points out technical parameters used that are not clearly described in the laws, besides presenting inconsistencies and lack of information for the adequate positioning, at the level of the Territorial Cadastre, of the marine and boundary lands real estate that they limit with these. The currently configured marine lands, as they are being demarcated by the SPU, will be eternally questioned, generating incalculable costs for the citizen and the public coffers, so Brazil needs an effort to technically study the feasibility of maintaining these lands in order to define consistent parameters for the demarcation or the extinction of this legal element.

KEYWORDS: Marine land, line of high-water average of 1831, normative guidelines of the SPU.

1 | INTRODUÇÃO

Os terrenos de marinha e seus acréscimos são considerados pela Constituição como bens da União e a sua demarcação, concessão de uso dessas áreas e cobranças de taxas de ocupação são de competência da Secretaria do Patrimônio da União (SPU).

Os questionamentos referentes à forma como foram definidos estes terrenos que são pautados na Linha de Preamar Média (LPM) do ano de 1831 e a partir desta a Linha Limite de Terrenos de Marinha (LLTM) geram até hoje incertezas nestes limites.

Atualmente dois questionamentos são primordiais nas ações de determinação da LPM, o primeiro nas linhas presumidas, ou seja, ainda não homologadas e o segundo questionamento se dá na metodologia utilizada para a homologação da LLTM realizada pela SPU sendo esta linha o limite que separa as terras da União de terras de particulares, afetando diretamente a taxa paga pelo ocupante do imóvel público e também o limite de propriedade do imóvel alodial.

Em Florianópolis - SC, a homologação da LPM1831 e LLTM foi realizada recentemente, gerando confusões e ações judiciais. Terrenos que nunca haviam sido considerados de marinha passaram a ser inclusos no banco de dados da SPU e consequentemente cobradas às taxas de concessão de uso, esses são casos que vem gerando reclamações e ações por parte dos ocupantes em relação aos métodos utilizados pela SPU e nos processos judiciais onde é questionada a demarcação da LLTM para que se julgue se o terreno está ou não nessa área de limite.

Os valores de mensuração dos limites da LPM e LLTM são antigos e foram definitivamente legislados em 1946 e permanecem em vigor aos dias atuais, no entanto a configuração da ocupação da orla marítima e beiras de lagunas mostram que em áreas urbanas a necessidade ou a finalidade dos terrenos de marinha perderam sentido. Hoje

estas áreas estão cercadas com muros e edificações impedindo o livre trânsito e acesso as praias, o caráter arrecadatório é muito pequeno em virtude do número reduzido de imóveis cadastrados e a questão ambiental só se justificaria com uma faixa maior de proteção em locais não ocupados ou de interesse ambiental. A Figura 1 mostra a total ocupação numa faixa do litoral na cidade de Florianópolis-SC.

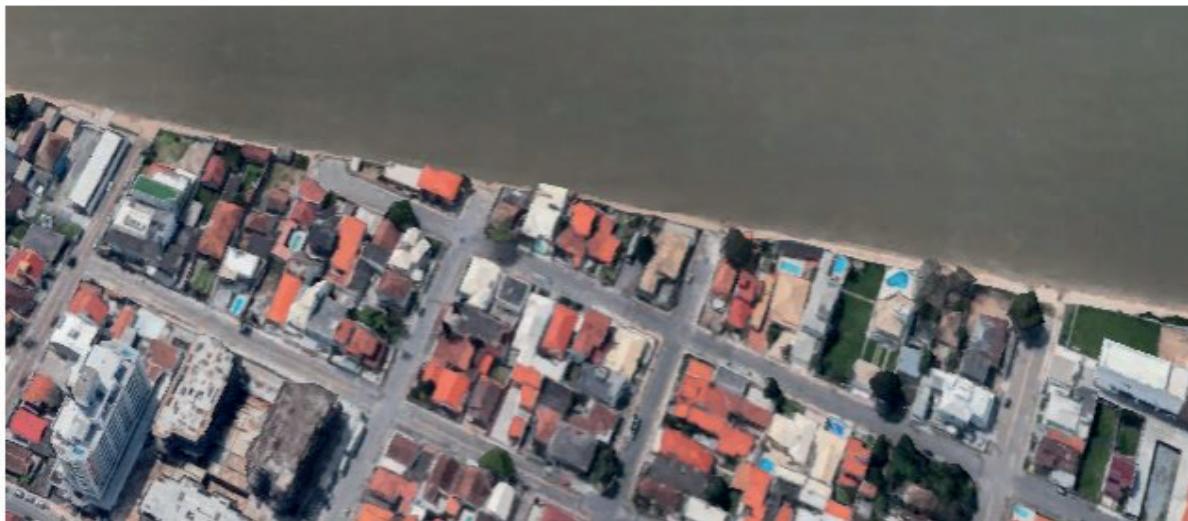


Figura 1. Ocupação da faixa de marinha na área continental de Florianópolis. Fonte: Google Earth.

Os parâmetros legais de determinação dos terrenos de marinha passam a ser de suma importância para o direito de uso dos terrenos de marinhais e propriedade dos terrenos alodiais, além disso, pode-se discutir o efeito desses terrenos no contexto do Cadastro Territorial. Quando se traz a determinação da LPM para a realidade cadastral, em que as precisões tendem seguir um determinado padrão para os vértices das parcelas ou dos imóveis verifica-se uma total insegurança na medição.

2 | HISTÓRICO DA LEGISLAÇÃO

O conceito de praia, segundo Santos (1985), foi trazido pelos descobridores do Brasil e se originou no direito romano que definia praia como sendo o fundo do mar, parte arenosa, que o mar cobre e descobre com o fluxo e refluxo das marés. Obviamente temos outras fontes que definem praias arenosas, além disso, temos outros tipos de praias que não são somente arenosas, bem como os costões rochosos. Também nos apresenta a autora, que no direito romano o acesso à praia era público e que a praia era coisa comum a todos, sendo inclusive permitida construções, no entanto além das praias começavam terras sem a particularização da faixa intermediária existente no direito pátrio.

A ordem régia de 1º de dezembro de 1726 proibiu que se alargasse os domínios sentido mar e edificações nas praias, no entanto ainda não foi nesse momento o que mais tarde apareceu como bem público.

A ordem régia de 1732 declara que as praias e o mar são de uso público e não podem

os proprietários nas suas testadas impedir que se lancem redes para pescar. O Decreto 21 de janeiro de 1809 manda aforar terrenos das praias da Gamboa e Saco dos Alferes no Rio de Janeiro, próprias para armazém e trapiches.

O Aviso, de 18 de novembro de 1818 declara que 15 braças da linha d'água do mar, e pela sua borda são reservadas para servidão pública e que tudo que toca a água do mar e acresce sobre ela é da nação. Nesse aviso estão contidos elementos que possuem relação direta com a legislação atual sendo o primeiro documento que se mencionou as 15 braças, que firmou o domínio da Coroa em tudo que se referisse ao mar.

Fato é que desde o descobrimento, passando pela independência do Brasil os terrenos de marinha sempre foram confusos na determinação e na localização, assim como nas finalidades e propósitos específicos, percebe-se que um grande esforço dos colonizadores em manter uma área de acesso público ao mar e separar terras particulares de terras públicas.

A Lei orçamentária de 15 de novembro de 1831 tornou as terras de marinha passíveis de concessão por título perpétuo, incomutável e irrevogável e apontou no Art. 51 a possibilidade de se cobrar pelo uso dos terrenos de marinha.

Art.51º Parágrafo 14º - Serão postos á disposição das Camaras Municipaes, os terrenos de marinha, que estas reclamarem do Ministro da Fazenda, ou dos Presidentes das Provincias, para logradouros publicos, e o mesmo Ministro na Côrte, e nas Provincias os Presidentes, em Conselho, poderão aforar a particulares aquelles de taes terrenos, que julgarem conveniente, e segundo o maior interesse da Fazenda, estipulando tambem, segundo fôr justo, o fôro daquelles dos mesmos terrenos, onde já se tenha edificado sem concessão, ou que, tendo já sido concedidos condicionalmente, são obrigados a elles desde a época da concessão, no que se procederá á arrecadação. O Ministro da Fazenda no seu relatorio da sessão de 1832, mencionará tudo o que occorrer sobre este objecto.

Em 1832 surge a primeira definição legal sobre as terras ou terrenos de marinha. A instrução 348 de 1832 foi publicada para dar cumprimento a Lei Orçamentária de 1831 e apresenta no Art.4:

Hão de considerar-se terrenos de marinha todos os que, banhados pela água do mar, ou rios navegáveis, vão até à distancia de 15 braças craveiras da parte da terra, contadas estas desde os pontos a que chega o preamar médio.

Os terrenos de marinha foram fruto de uma série de leis que ao longo do tempo foram alterando parâmetros de arrecadação e competências, mas foi no ano de 1946 que a publicação de um decreto-lei que está em vigência até os dias atuais definiu os terrenos de marinha.

O Decreto-Lei nº 9.760 de 5 de setembro de 1946 que dispõe sobre os bens da União e dá outras providências estabelece em seu Art. 1º item a) descreve que os terrenos de marinha e seus acréscidos são bens da União. O Art. 2º apresenta:

São terrenos de marinha, em uma profundidade de 33 (trinta e três) metros, medidos horizontalmente, para a parte da terra, da posição da linha do preamar-médio de 1831:

a) os situados no continente, na costa marítima e nas margens dos rios e lagoas, até onde se faça sentir a influência das marés;

b) os que contornam as ilhas situadas em zona onde se faça sentir a influência das marés.

Parágrafo único. Para os efeitos deste artigo a influência das marés é caracterizada pela oscilação periódica de 5 (cinco) centímetros pelo menos, do nível das águas, que ocorra em qualquer época do ano.

O Art. 3º apresenta o texto sobre os acréscidos de marinha.

São terrenos acréscidos de marinha os que se tiverem formado, natural ou artificialmente, para o lado do mar ou dos rios e lagoas, em seguimento aos terrenos de marinha.

A Constituição de 1988 reforçou os terrenos de marinha como bens da União, mas não alterou sua definição assim como as leis posteriores. Somente as instruções e definições da SPU interferiram na tentativa de se demarcar a LPM de 1831.

3 | CONSIDERAÇÕES SOBRE A LEGISLAÇÃO

Reina o maior caos na insuficiente legislação sobre terrenos de marinha. Contam-se, por centenas os avisos ministeriais, explicando, ampliando e até alterando as disposições legais, concorrendo tudo para mais perturbar a matéria.

Em novembro de 1832 o Ministério da Fazenda emite uma instrução para tentar definir os chamados terrenos de marinha em virtude das ocupações ilegais, reclamações da população e o não pagamento de foros por parte dos que ocupavam os terrenos próximos às praias.

Quando da emissão da instrução 348 de 1832 os responsáveis pela mesma certamente achavam ter resolvido o problema da incerteza da demarcação dos terrenos ditos de marinha, considerando o fato que em 1831 foram medidas as marés no Porto do Rio de Janeiro e, portanto bastaria o cálculo da média das preamarés. Na Figura 2 parte do mareograma de 1831.

Como a instrução é de novembro de 1832, era de se esperar que a média das preamarés já estivesse calculada e constasse no documento ou em outras instruções posteriores, mas em nenhum trabalho ou normativa pesquisada até este momento foi caracterizada esta média e, tão pouco, sua altitude correspondente, mesmo para o local da medição em 1831.

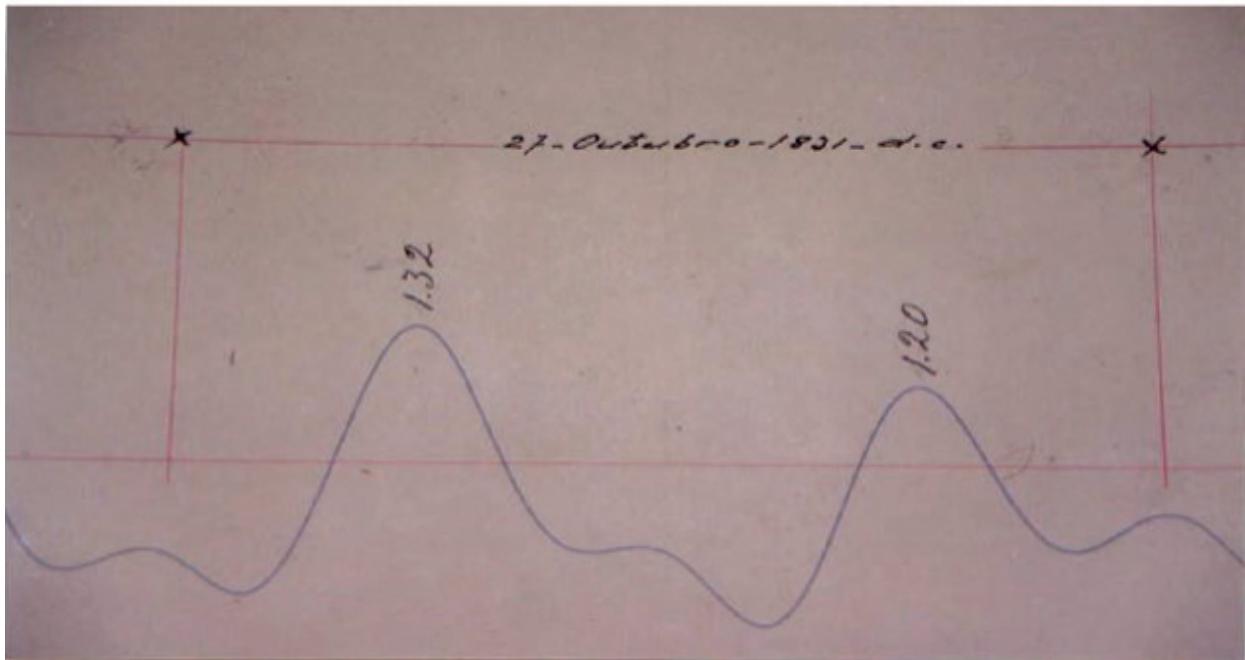


Figura 2. Mareograma de 1831. Fonte: Lima (2002).

Certamente em 1832 os responsáveis pela edição da instrução e os que ao longo dos anos repetiram esta definição, não tinham a menor noção da dificuldade de medição e demarcação desta linha, considerando apenas a determinação da preamar média do ano de 1831 em todo o litoral brasileiro.

Para Mesquita (2002) as primeiras medições sistemáticas das alturas do nível do mar, que se têm registros, ocorreram ao longo do ano de 1831, e tiveram como objetivo a definição, no terreno, do nível médio do mar para o porto da cidade do Rio de Janeiro. Não há notícias de que as medições tenham se prolongado por período maior que um ano.

A própria Lei de setembro de 1946 quando repetiu a definição já aponta para uma incerteza em seu *art. 10º*. A determinação será feita à vista de documentos e plantas de autenticidade irrecusável, relativos àquele ano, ou, quando não obtidos, a época que do mesmo se aproxime.

Passados 144 anos da criativa solução da definição de terrenos de marinha a nova lei apontava para documentos e plantas nas quais seriam impossíveis de se determinar a preamar média e apontava uma solução para aqueles que mais se aproximasse. Em 2018 passados 186 anos não é possível saber qual a preamar média de 1831.

Não bastasse a total desinformação sobre o comportamento das marés em 1831, mas um elemento que necessariamente deveria ter sido levantado para a definição da linha de preamar médio, tratasse do perfil do terreno cuja interseção com o nível médio formará a LPM.

A linha do perfil não é citada nem em 1832 nem em 1946, portanto há uma ausência de qual o período que deve ser considerado para a interseção com o preamar médio. A Figura 3 apresenta uma ilustração hipotética do perfil do terreno em um mesmo local em épocas distintas. A partir do cruzamento da LPM com esse perfil é realizada a medição horizontal de 33 metros conforme preconiza a lei, no entanto percebe-se pela Figura apresentada a diferença

entre a interseção no terreno 1 e no terreno 2 causando dessa maneira um deslocamento horizontal na posição da LPM e consequentemente no LLTM e todos os elementos legais dos demais imóveis que sucedem dessa referência.

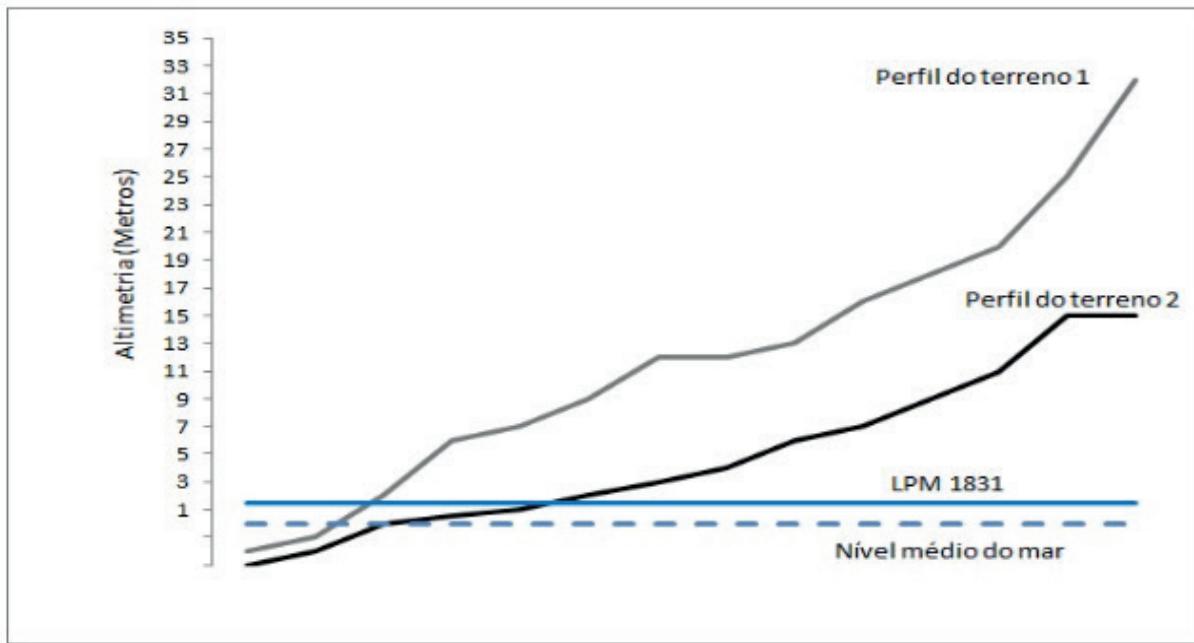


Figura 3. Ilustração de perfil do terreno em épocas distintas.

Mazzer (2007) aponta em seus estudos um deslocamento da linha de costa em Florianópolis, o estudo histórico apresentado que datou de 1938 até o tempo recente mostrou que a linha costeira é dinâmica, corroborando dessa forma com a alteração do perfil do terreno na zona de variação de maré.

Na legislação de 1946 ficou estabelecida a competência da SPU para determinar a posição das linhas do preamar médio do ano de 1831 e da média das enchentes ordinárias. O que se discute atualmente é de como a determinação é realizada e quais parâmetros são utilizados.

4 | ANÁLISE DAS ORIENTAÇÕES NORMATIVAS DA SPU

Considerando a competência do SPU na demarcação, esta elaborou normas para unificar os procedimentos em relação os terrenos de marinha. Estas normas em tese deveriam facilitar e padronizar os métodos até então adotados e esclarecer os pontos divergentes.

Segundo Romiti (2012) os critérios atualmente utilizados pela SPU, partem de premissas equivocadas, contidas na Orientação Normativa 002/2001, a qual reclama urgente modificação, posto que em flagrante ilegalidade.

Em análise da instrução normativa 01 de 30 de março de 1981 (IN01) e da orientação normativa 002 de março de 2001 (ON-GEADE 002) que a substituiu, verifica-se uma mudança de postura em relação a demarcação da LPM, aumentando a confusão já estabelecida sobre

este limite.

Para a Determinação da Posição da Linha de Preamar Média de 1831 e da Linha Limite de Terrenos de Marinha a orientação normativa 02 em seu item 4.6 apresenta inicialmente premissas que devem ser respeitadas, que nos itens seguintes da própria orientação são contrariadas.

A primeira premissa estabelece que os terrenos de marinha são enxutos, o que é contrário a preamar média, talvez a intenção seria a de avançar sobre terrenos alodiais.

A segunda premissa aponta para a definição que determina que a demarcação dos terrenos de marinha é feita a partir da configuração do litoral no ano de 1831. Esta premissa supõe que foi determinada, medida ou que seja possível determinar a configuração do litoral brasileiro, mesmo sem estabelecer um dia específico, do ano de 1831 em todo o litoral brasileiro.

Aqui sempre no campo das suposições a ONGEADE 02 reconhece ser necessário o conhecimento da superfície do terreno, cuja intersecção com o preamar médio determina a LPM.

Segundo Gasparini (2006) em razão da falta de demarcação, o Judiciário, os particulares e os órgãos públicos, inclusive a SPU, tem aceito outro critério, diferente do previsto no Decreto 9760/46, para determinar a linha que separa as marinhas das terras particulares.

A última das premissas mostra a sequencia dos procedimentos que devem ser realizados para a determinação da Linha de preamar, deixando evidente que, passados quase 200 anos, ainda não sabemos o que é e onde está a imaginária LPM.

Os passos que certamente não estavam presentes quando em 1832 no Ministério da Fazenda quando da definição dos terrenos de marinha são abaixo enumerados e analisados em sequencia conforme as orientações da SPU.

- I - pesquisa em documentos antigos;
- II - determinação da cota básica;
- III - vistorias no terreno.

As pesquisas em Documentos Antigos de autenticidade irrecusável, que remontem ao ano de 1831 ou à época mais próxima daquele ano e que indiquem a posição da orla marítima no ano de 1831 ou próximo a ele. Devem apresentar alguns elementos que possam representar o litoral de 1831 ou data próxima, entre eles cotas ou curvas de nível, escala, pontos de identificação, construções antigas e configuração da orla.

Madruga (1928), afirmava: "Pelo decreto nº 4015 de 1868 se depreende que tenha sido demarcada em toda a costa do Brasil a linha do preamar médio no tempo da execução da lei de quinze de novembro de mil oitocentos e trinta e um e que essa linha sirva sempre de testada de terreno de marinha.

É claro que hoje, decorridos oitenta e um anos da execução dessa lei, não se encontre elementos que permitam marcar ou afirmar qual era a linha do preamar média nessa época,

máxime em lugar sujeito a fortes ventos, com o mar constantemente batendo e onde se levantam construções permanentes que contribuem para modificar o regimem das águas e alterar a topografia e aspecto da praia.”

Documentos Cartográficos Antigos, Fotos, Gravuras e Pinturas Antigas, se existentes devem ser comparados aos atuais e desta forma possam servir como fonte para a demarcação da LTM.

Até mesmo fotos aéreas devem ser utilizadas para comparação as atuais, certamente com a consulta a estes documentos a interpretação de data mais próxima ao ano de 1831 foi estendida em mais de um século.

A SPU recomenda pesquisa em estudos geográficos ou geológicos, que descrevam a paisagem, expliquem a formação do litoral e narrem fatos relacionados com a posição da rede hidrográfica e da orla marítima.

Também é recomendado tomar o depoimento de moradores ou pescadores antigos sobre o comportamento da maré. Certamente não será para confirmar a preamar de 1831

Depois juntados, validados, analisados, as informações devem ser lançadas na base cartográfica atual que conterá a LTM.

Para Lima (2002) as interpretações decorrentes das análises na documentação obtida têm conduzido, na práxis, a uma localização presumida da LPM/1831, acarretando uma imprecisão no procedimento demarcatório, pois o conceito de preamar média não está sendo obedecido.

4.1 Determinação da linha de preamar de 1831

Sendo necessária para a determinação da imaginária linha de preamar a cota do nível da preamar média de 1831 a ONGEADE 02 dedica o item para o seu conhecimento, mostrando toda a confusão na determinação, nos conceitos e no total descumprimento se possível fosse medir, calcular a chamada cota básica e posterior cota efetiva.

O primeiro item 4.8.1 sugere que a cota deve ser calculada com base nos dados da estação maregráfica mais próxima, publicadas pela Diretoria de Hidrografia e Navegação do Comando da Marinha (DHN).

O segundo item traz uma nova definição para a preamar média, que passa a ser calculada pela média aritmética das máximas marés mensais, ocorridas em 1831 ou o ano que mais se aproxime.

Segundo Melo (2009) trata-se de entendimento distorcido, que revela má interpretação pela Administração Pública, que utiliza um procedimento diferente ao comando legislativo, provocando vícios insanáveis na apuração do patrimônio imobiliário da União.

Nas instruções de 1981 o entendimento era diferente, a cota básica seria calculada com base nas tábuas de marés relativas, pelo menos, aos dois últimos anos que se aproximem de 1831, ou o nível deverá ser obtido através de observação durante, pelo menos, 5 preamares, fixando-se a cota pela média das leituras.

Numa terceira possibilidade a instruções de 1981, diante de condições locais, poderia

a cota da preamar média ser determinada através de observações efetuadas no local por período mínimo de 30 dias.

Dependendo da configuração do perfil do terreno estas mudanças de estratégias, que jamais foram testadas na imensidão do nosso litoral, podem alterar em vários metros o posicionamento da faixa dos terrenos de marinha.

Na obtenção das cotas segundo a orientação devem ser utilizados os dados das RRNN de controle do marégrafo constantes na ficha maregráfica fornecida pela DHN, referente à estação utilizada ou um datum local quando da inviabilidade no transporte de altitudes.

Outros itens das orientações sugerem a adoção de uma cota superior a preamar média onde em função da dinâmica das ondas deve-se adotar o nível onde estas ondas atingirem. Deve-se então determinar por observações de preamarés cuja amplitude mais se aproxime do valor da máxima maré mensal, excluindo-se a influência de outros fatores que não sejam os gravitacionais.

Os dois últimos itens para a determinação da cota básica trazem para a atualidade a sua determinação, são eles:

a) Na constatação da existência de acréscidos naturais ou artificiais (aterros) ocorridos após 1831, toma-se como linha básica para a demarcação da LPM a linha que coincidir com o alcance das ondas na maior maré mensal atual, feita a abstração dos referidos acréscidos.

b) Na constatação da existência de avanço dos mares ocorrido após 1831, tomar-se-á como linha básica para a demarcação da LPM a linha que coincidir com o batente das ondas, abstraindo-se os referidos avanços.

4.2 Vistorias no Terreno

Parte fundamental para a determinação da LTM é o conhecimento do perfil do terreno, embora nos trabalhos desenvolvidos pelo SPU, pesquisadores e a própria legislação, este tenha sido desconsiderado quanto a época de sua determinação, utilizando-se tão somente o perfil atual.

Na orientação ON GEADE 02 propõem uma vistoria para a verificação de possíveis mudanças ocorridas no solo e na vegetação durante os últimos 180 anos. São elementos que devem ser vistoriados:

I - os diferentes materiais na composição do solo e as mudanças de declividade, que caracterizem a presença de aterros;

II - a existência de obras de arte de grande porte, cuja implantação demande grandes movimentos de terra, objetivando cortes e terraplenos;

III - as mudanças no tipo de vegetação, principalmente daquela típica de terrenos alagados pelas águas do mar periodicamente, para as que são tipicamente de solos secos;

IV - a existência de espiões, enrocamentos ou guias-correntes, provocando a sedimentação de partículas sólidas em suspensão nas águas das marés.

5 | CONCLUSÕES

Em 1832 no Ministério da Fazenda para atender dificuldades de estabelecer os limites entre uma faixa de terra denominada terreno de marinha e os terrenos particulares, foi estipulado um valor imaginário que nunca havia sido demarcado e até os nossos dias continua indefinido.

Somente com muitas suposições será possível estimar a famigerada preamar média de 1831 e talvez determinar a sua altitude, porém será impossível realizar sua interseção com a configuração do perfil que existiu em alguma data incerta de mesmo ano de 1831.

Deve-se buscar uma alternativa tanto técnica quanto jurídica para resolver a indefinição da legislação que se arrasta a quase dois séculos.

O Congresso Federal busca através de projetos de lei extinguir pagamentos das taxas de concessão de uso do terreno de marinha para maiores de sessenta anos e também estuda a possibilidade da extinção desses terrenos em áreas rurais. Fato que para o Cadastro Territorial quando se trabalha com as medições das parcelas, a legislação e as instruções utilizadas atualmente geram insegurança posicional em desacordo com as exigências de precisão e acurácia necessárias à manutenção consistente da base cadastral, consequentemente gerando insegurança legal na questão da propriedade imobiliária.

O Brasil precisa avançar na discussão dos terrenos de marinha a fim de se definir através de parâmetros técnicos e confiáveis se existe a necessidade de manutenção desse elemento jurídico, pois as ações judiciais se multiplicam gerando custos incalculáveis ao cidadão e aos cofres públicos.

REFERÊNCIAS

GASPARINI, D. **Direito Administrativo**. São Paulo: Saraiva, 2016.

LIMA, O. P. **Localização geodésica da linha da preamar média de 1831 –LPM/1831, com vistas à demarcação dos terrenos de marinha e seus acréscidos**. Florianópolis, SC, 2002, Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFSC, 2002.

MADRUGA, M. **Terrenos de Marinha**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1928.

MAZZER, A. M. **Proposta metodológica para análise de vulnerabilidade da orla marítima à erosão costeira : aplicação em praias arenosas da costa sudeste da Ilha Santa Catarina (Florianópolis, Santa Catarina-Brasil)**. Porto Alegre, RS, 2007, Tese (Doutorado em Geociências) – Programa de Pós Graduação em Geociências, UFRGS, 2007.

MELO, L. R. PUGLIESE, R. J. **Dos terrenos de marinha e seus acréscidos**. São Paulo. Letras Jurídicas, 2009.

MENDONÇA, J. X. C. “**Os Terrenos de Marinha e os Interesses da União, dos Estados e das Municipalidades**”, Revista O Direito, Rio de Janeiro vol. 85, 1901

MESQUITA, A. R. de; FRANCA, C. A. DE S. ; BLITSKOW, D. ; TRABANCO, J.; QUANDT, M. ; CORRÊA, M. A. . **Levantamento da preamar de Barra do Una, SP. Brasil**. In: II Congresso de Pesquisas Ambientais, 2002, Santos. Anais do II Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais. Santos: Editora Santos, 2002.

ROMITI, A. P. M. **Terrenos de Marinha Costeiros**. São Paulo, 2012, Dissertação (Mestrado em Direito). Programa de Pós-Graduação em Direito, PUC, 2012.

SANTOS, R. S. **Terrenos de marinha**. Rio de Janeiro: Forense, 1985.

NUMERICAL MODELING OF SEWAGE OUTFALLS PLUMES IN THE COAST OF THE STATE OF PARANÁ – BRAZIL

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 09/03/2020

Paola Galluzzi Polesi

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), São Paulo - SP.

<http://lattes.cnpq.br/6715916708382577>

Joseph Harari

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), São Paulo - SP.

<http://lattes.cnpq.br/5626018595035359>

Tiago Cortez

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), São Paulo - SP.

<http://lattes.cnpq.br/0708698883379723>

Samuel Hora Yang

Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo (IEE-USP), São Paulo - SP.

<http://lattes.cnpq.br/9526942756788572>

ABSTRACT: The present study aims to investigate the oceanographic characteristics and the dispersion of pollutant plumes in the coastal region of the State of Paraná, on the southeastern continental shelf of Brazil (25°S - 26.2°S, 49°W - 47.5°W), from the coast to the isobath of 50 meters, approximately.

The numerical simulations were performed using the Delft3D modeling system, with the hydrodynamic module (FLOW) and the water quality module (WAQ). The dispersion modeling was implemented with the objective of evaluating possible construction sites for underwater sewage outfalls, considering that these outfalls constitute an excellent solution for an efficient and sustainable management of domestic effluents, in a region whose coastal cities suffer great environmental pressure due to growth of economic activities, especially tourism. The results of the models indicated the hydrodynamic characteristics of the coastal region and the most suitable locations for the construction of submarine outfalls, thus constituting an important subsidy in the treatment of sewage off the coast of the State of Paraná.

KEYWORDS: Numerical modeling, Delft3D, pollutant dispersion, submarine outfalls.

MODELAGEM NUMÉRICA DE PLUMAS DE EMISSÁRIOS SUBMARINOS NA REGIÃO COSTEIRA DO ESTADO DO PARANÁ - BRASIL

RESUMO: O presente estudo teve como objetivo investigar as características oceanográficas e a dispersão de plumas de poluentes na região litorânea do Estado do Paraná, na plataforma continental sudeste do Brasil (25°S

– 26.2°S, 49°W – 47.5°W), desde a costa até a isóbata de 50 metros, aproximadamente. As simulações numéricas foram realizadas através do sistema de modelagem Delft3D, com o módulo hidrodinâmico (FLOW) e o módulo de qualidade de água (WAQ). A modelagem da dispersão foi implementada com o objetivo de avaliar possíveis locais de construção de emissários submarinos de esgotos, considerando que esses emissários constituem uma excelente solução para uma gestão eficiente e sustentável de efluentes domésticos, numa região cujas cidades litorâneas sofrem grande pressão ambiental devido ao crescimento das atividades econômicas, especialmente o turismo. Os resultados dos modelos indicaram as características hidrodinâmicas da região costeira e os locais mais adequados para a construção dos emissários submarinos, constituindo assim importante subsídio no tratamento de esgoto do litoral do Estado do Paraná.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem numérica, Delft3D, dispersão de poluentes, emissários submarinos.

1 | INTRODUCTION

The State of Paraná is located at the southern region of Brazil (25°S - 26.2°S, 49°W - 47.5°W), comprising two important estuarine systems, Paranaguá Estuarine Complex and Guaratuba Bay.

The climatology of the region and the circulation on the platform are defined by the Tropical South Atlantic Anticyclone High and the Polar Migratory Anticyclones. The former produces winds from NE and E directions that occur on the continental shelf, with an average intensity of 4 m.s-1 (CAMARGO and MARONE, 1995), so the currents on the platform have predominant S - SW directions (CASTRO, 2005). The occurrence of frontal systems in the region is associated to the Polar Migratory Anticyclones, which propagate to N and NE directions (QUADROS et al., 2007); during these meteorological events, winds from South may become strong and persistent enough to reverse the circulation on the platform, forcing Northeast currents (CASTRO, 2005). During the summer the cold fronts are less frequent, while in winter they are generally more frequent and stronger (SOARES and MÖLLER, 2001).

The dynamic of the Southeast Brazilian platform is therefore dominated by wind forcing. The tidal currents are weaker and rotating in time, whereas the currents generated by the winds are persistent and stronger, parallel to the coast, predominantly to the West-Southwest, but turning to East-Northeast (and usually more intense) under the influence of frontal systems. However, within the Paranaguá Estuarine Complex and Guaratuba Bay, and adjacent coastal areas, the hydrodynamics is governed by fluvial discharges and tides. Due to continuity, the tidal currents are very intense at the entry of these estuaries (RIBAS, 2004).

The discharge of domestic sewage is one of the most common types of ocean pollution, either through diffuse pollution in watercourses or through concentrated sources, such as submarine outfalls. A submarine emissary consists of a long pipeline, implanted on the seabed, from which the effluents are released in deeper regions, thus allowing effective dilution (LAMPARELLI, 2007).

In general, the amount to be disbursed in an emissary construction is much larger than in a sewage treatment plant. The latter can be built in stages, considering the populational demand, while the emissary must be built at once.

However, when comparing reference values between a sewage plant and an emissary, per capita costs are lower for the second (ARASAKI and ORTIZ, 2007). In addition, the advantages of a submarine outfall are numerous, including: high efficiency of sewage treatment and disposal, absence of visual pollution and odors, low energy expenditure, low maintenance requirements and less occupation of land (KNILL, 1984).

Submarine emitters represent an extremely efficient way of managing effluents resulting from large population centers. Both Paranaguá Estuary and Guaratuba Bay have enormous urban pressure due to the rapid and disorganized development of their cities, mostly due to tourism, fishing and maritime transport activities. An excellent option to improve the existing flaws in the region's basic sanitation system is the construction of sewage emissaries given that the region's sewage treatment system is increasingly suffering from high demand for quality services, especially during summer season, due to an enormous affluence of tourists.

The detailed study of hydrodynamics in the coastal region is necessarily the first step in the decision making of the emissary implementation process. Without this information, the construction may not be efficient in recycling discharged organic material, resulting in considerable environmental damage.

Considering that submarine sewage outfalls constitute an excellent solution for an efficient and sustainable management of domestic effluents, the question to be addressed in present study is on the indicative of the best sites for the construction of submarine emissaries.

2 | MATERIAL AND METHODS

The hydrodynamics and dispersion of pollutants simulations along the coast of the State of Paraná were carried out using the Delft3D modeling system (DELTARES, 2019), considering its hydrodynamic module (FLOW) and water quality module (WAQ). To form a full analysis of the processes that occurs in the study area, simulations were performed for the month of January 2016, representing summer conditions, and for the month of July 2016, representing winter conditions.

The hydrodynamic model implemented in this study used an Arakawa Type C grid, built in spherical coordinates, with grid spacing around 350 m, containing 300 points both in the directions parallel and perpendicular to the coast, as shown in Figure 1.

In this study, data of mean sea level and tidal elevation, together with currents, temperature and salinity profiles, were used as forcing at the open contours of the grid. In addition, the wind shear stress and radiation fluxes were applied at the sea surface of the whole study area. All the boundary conditions were taken from validated global models, frequently used in the most diverse studies, and recognized for their reliability. Both meteorological and oceanographic boundary data were interpolated into hourly intervals.

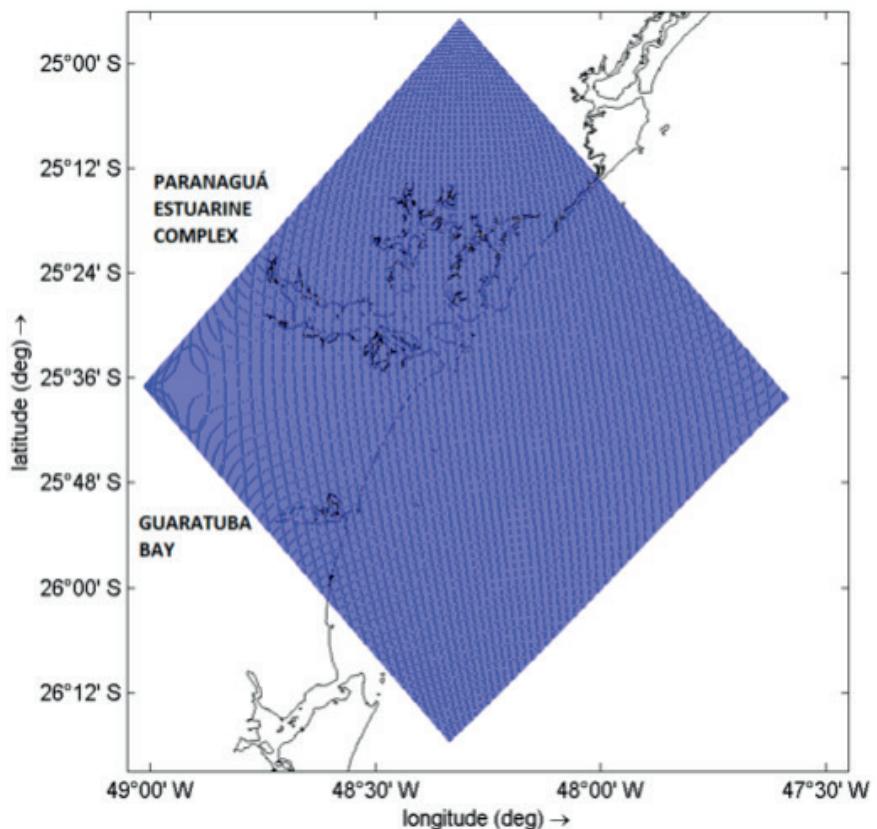


Figure 1. Study area and computational grid used for the hydrodynamic and water quality modeling.

Surface wind and radiation data were extracted from the global atmospheric model of National Centers for Environmental Prediction (NCEP) Climate Forecast System (CFS) (SAHA et al, 2011), being interpolated in space and time, for grid points and for hourly intervals.

Tidal data for the open contours of the grid were obtained through the Oregon State University TOPEX/Poseidon Global Inverse Solution (TPXO) database (EGBERT et.al ., 1994), for constituents M2, S2, N2, K2, K1, O1, P1, Q1, Mf, Mm, M4, MS4, MN4.

Vertical profiles of temperature and salinity at the open contours of the study area were extracted from outputs of global models of CMEMS - Copernicus Marine Environment Monitoring Services (Copernicus, 2019) (NOUEL, 2018). These models also provided current profiles and mean sea level oscillations at the open boundaries, associated to meteorological and density effects. Finally, the Riemann invariant, which combines water level and current data, was used at the open boundaries of the grid as flow forcing. CMEMS ocean models have horizontal resolution of approximately 9 km.

The bathymetry of the region was obtained through the digitalization of nautical charts, available on the website of the Marine Hydrographic Center of the Brazilian Navy, in raster format, with maximum depth around 50 meters. Figure 2 presents the bathymetry of the grid, ten monitoring points of model results on the continental shelf (P1 to P10) and seven monitoring points for the discharge points of possible submarine outfalls to be constructed along the coast of the State of Paraná (EM1 to EM7).

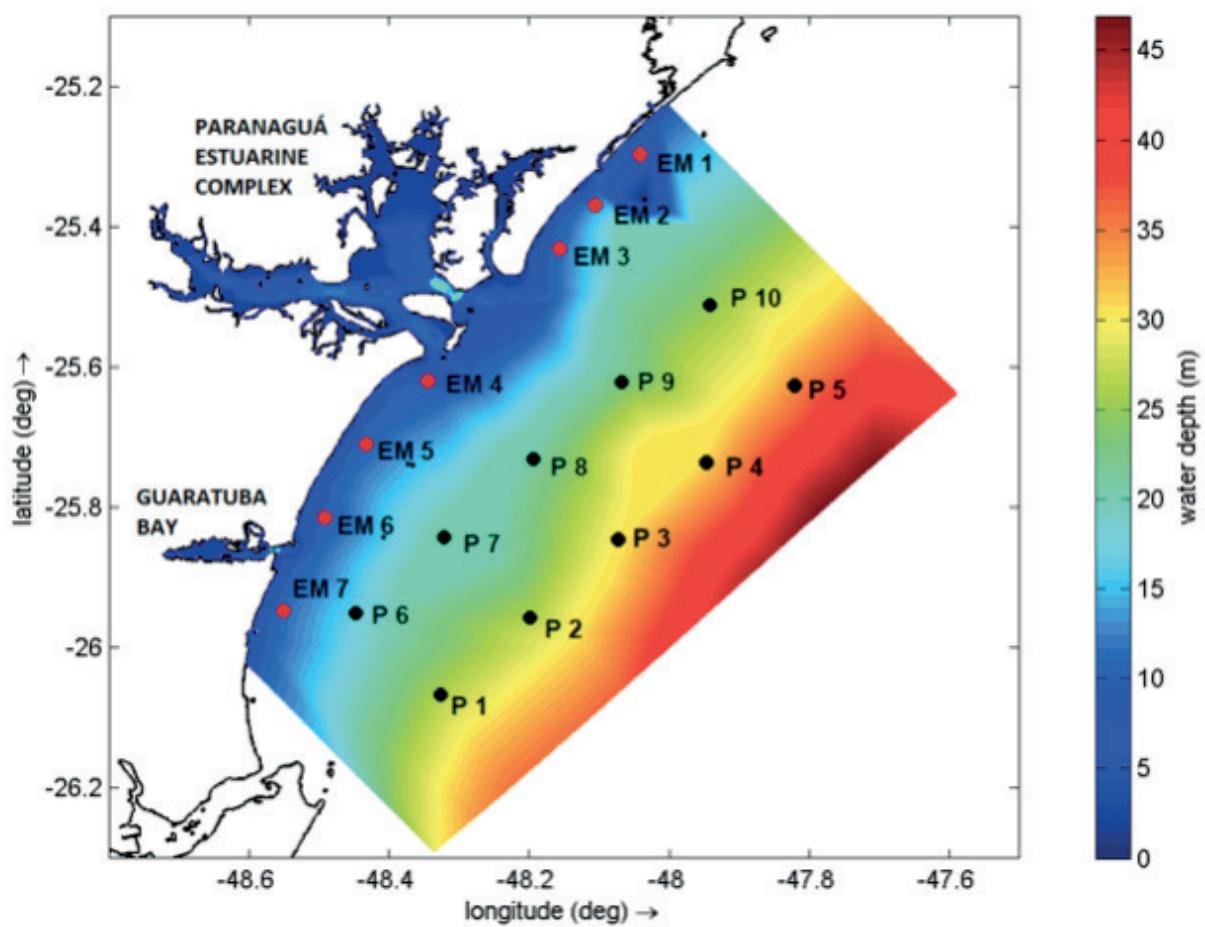


Figure 2. Bathymetry of the grid, selected points for monitoring the model results at the continental shelf (P1 to P10) and selected points for possible submarine outfalls (EM1 to EM7).

2.1 FLOW module

The FLOW module simulates transport phenomena resulting from tide, river discharges and meteorological effects, including the effect of density difference due to horizontal gradients of temperature and salinity fields. The Delft3D - FLOW may be used for flow simulations in seas, coastal regions, estuaries, reservoirs and rivers. This module provides the hydrodynamic conditions used by the other modules, being the first step for any simulation to be developed by the Delft3D program.

Fluvial discharges were considered for both Paranaguá Estuary (eight discharge points) and Guaratuba Bay (one discharge point), with corresponding values of temperature, salinity and flow. For Paranaguá the total river discharges ranged from $63.23 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in January to $26.44 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in July, while in Guaratuba from $126.08 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in January to $50.88 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in July (TCP, 2008; RIBAS, 2004 *apud* MANTOVANELLI, 1999).

2.2 WAQ module

The water quality module (WAQ) is a three-dimensional model used for representing water quality in natural and artificial environments. This module solves the advection-diffusion-reaction equations for a predefined computational grid and several different substances, using the finite element method. In present case, the dispersion of fecal coliforms was simulated,

discharged in hypothetical positions for the construction of submarine outfalls, in order to support their construction, based on the premise of minimum influence of contaminants at the coast and adjacent waters.

When the effluent is discharged in the marine environment through a submarine outfall, a mixing process takes place. This process presents three distinct zones: near-field, intermediate field and far-field (GREGORIO, 2009; DELFIM, 2011; SUBTIL, 2012). Near-field models are used to simulate the blending processes in the region of the initial discharge, for this, they rely on specific information about the effluent discharge. Far-field models are important for simulations of dispersion of pollutants regardless of how they are released into the marine environment. Therefore, they are commonly used for coastal or estuarine regions or in situations aiming to simulate the dispersion of effluents from previous results of the near field models. In this study, only far-field simulations were performed.

Coliform bacteria have been commonly used in the evaluation of the microbiological quality of the environment (TALLON et al., 2005). In addition to meeting the requirements of a good indicator of fecal contamination, *Escherichia coli*, one of the species of the coliform group, presents thermotolerant characteristics and habitat restricted exclusively to the intestinal tract of humans and warm-blooded animals. Thus, as they do not occur naturally in the environment, this species constitutes an excellent indicator for the presence of fecal contamination in the environment (CETESB, 2012). According to the Brazilian Council CONAMA, Resolution No. 274/2000, concerning “freshwater, brackish and saline waters intended for bathing (primary contact recreation)”, waters considered proper for human use can be subdivided according to Table 1 (CONAMA, 2001).

Saline Water (Salinity \geq 30 PSU) – Class 1 (primary contact recreation)	
<i>Escherichia coli</i>	MPN/100mL
Proper (Excellent)	200
Proper (Very good)	400
Proper (Satisfactory)	800

Table 1. CONAMA Resolution N.º 274/2000 – Limits for *Escherichia coli*. (MPN: “most probable number”).

In this study, values referring to a nearby outfall, the Praia Grande Submarine Emissary - Subsystem 1 in São Paulo State, were used as base for the initial discharge's concentration in Paraná State. Information on the concentrations of pollutants discharged by Praia Grande emissary, during summer and winter seasons, was obtained from SABESP (2006) and, Yang and Harari (2016). Thus, in the simulations of the far field model, the following values of *E. coli* were used for hourly discharges, 3.17×10^5 MPN/100mL and 1.36×10^5 MPN/100mL, for summer and winter respectively, in five levels equally spaced along the vertical, for the seven emissaries proposed in this study. Standard values were used for other Delft3D-WAQ parameters. In order to identify the pollution of the marine environment exclusively from the proposed submarine emissaries, zero concentration of fecal coliform was defined as the initial

condition for all the grid points.

2.3 Model validation

In this study, time series from the Copernicus Marine Environment Monitoring Service (CMEMS) database were used for validation of the Delft3D model, by comparing mean sea level elevation, and surface values of temperature (TEMP), East-West component (EW) and North-South component (NS) of currents. The validation used data from the observational points on both the continental shelf and emissary points (Figure 2).

The following statistical parameters were used: the means of the differences between the results of the two models (M_D), the standard deviation of these differences (DP_D), the correlation coefficient between Delft3D and CMEMS time series (CC), the significance of the correlation coefficient (SIGN_CC), the mean absolute error (MAE), the absolute error in relation to the amplitude (RMAE), the percent absolute error in relation to the amplitude (RMAE%), and the Willmott (1982) index of agreement (IOA).

3 | RESULTS

To analyze the model results for the months of January and July 2016, the model was processed starting from rest in the months of December 2015 and June 2016, respectively, to avoid the influence of a resting state initial condition.

3.1 Validation

For the comparison between the results from the Delft3D model and the values obtained through the CMEMS database, statistical calculations and graphs of the respective time series were performed, for points P1 to P10 and EM1 to EM7. As an example, the comparison between the time series of sea level elevation for the P5 position, located on the continental shelf, are shown on Figure 3. Table 2 presents the mean statistical parameters for all the analyzed positions (P01 to P10 and EM1 to EM7).

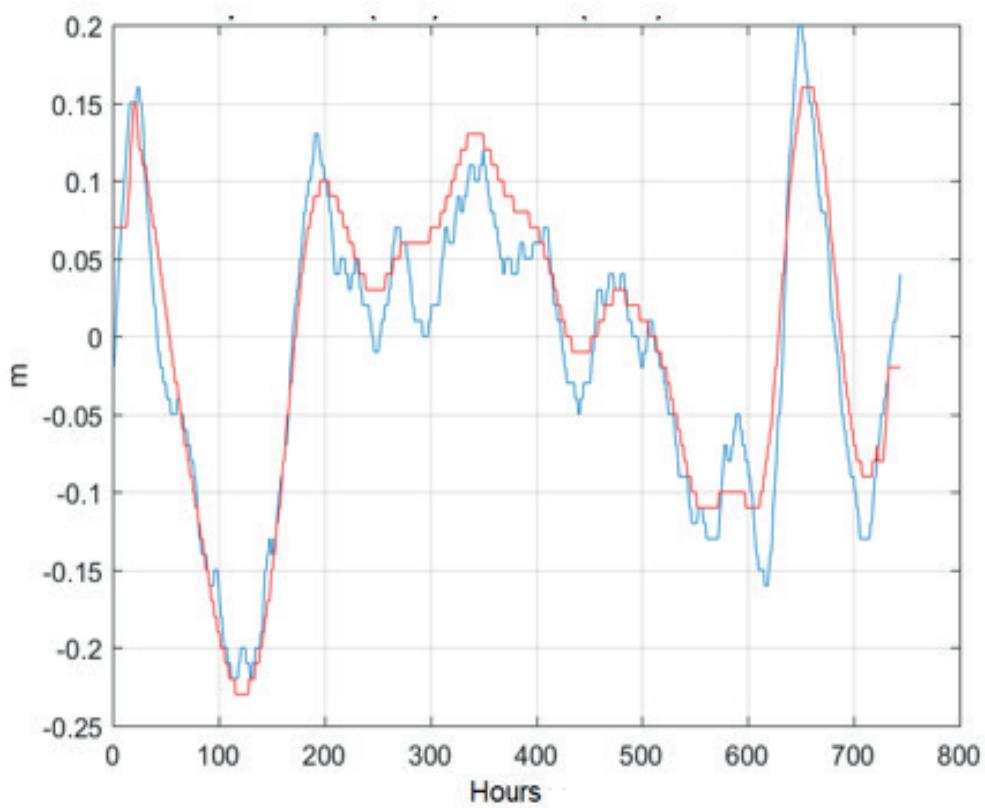


Figure 3. Comparison between mean sea surface elevation time series for Delft3D (red) and CMEMS (blue), throughout January 2016, at the P5 location.

Based on the hydrodynamic simulation's results, time series and thematic maps from different parameters, such as temperature, salinity, surface elevation and current velocity and magnitude were created through MATLAB, version R2016a. Some of these results are shown below.

		M_D	DP_D	CC	SIGN_CC	MAE	RMAE	RMAE%	IOA
JANUARY 2016	Elevation (m)	-0.01	0.04	0.95	0.01	0.03	0.06	6.00	0.98
	TEMP (°C)	0.32	0.66	0.68	0.04	0.62	0.17	17.44	0.76
	EW (m.s⁻¹)	0.01	0.10	0.50	0.05	0.09	0.19	18.50	0.82
	NS (m.s⁻¹)	-0.03	0.11	0.57	0.05	0.10	0.15	14.88	0.89
JULY 2016	Elevation (m)	0.08	0.04	0.95	0.01	0.08	0.14	13.88	0.90
	TEMP (°C)	-0.13	0.38	0.54	0.05	0.42	0.24	24.12	0.64
	EW (m.s⁻¹)	-0.01	0.07	0.65	0.04	0.06	0.17	16.88	0.73
	NS (m.s⁻¹)	0.01	0.10	0.48	0.05	0.08	0.17	17.06	0.82

Table 2. Mean comparative statistical parameters obtained for January and July 2016. M_D: Mean difference; DP_D: Difference standard deviation; CC: Correlation coefficient; SIGN_CC: Significance of the correlation coefficient; MAE: Mean absolute error; RMAE: Absolute error in relation to the amplitude; RMAE %: RMAE percentage; IOA: Index of Agreement.

3.2 Hydrodynamic model

An example of the circulation model output is given on Figure 4, with the angular histograms of the surface currents at point EM4, on January and July 2016.

Examples of surface current distributions computed by FLOW module are given on

Figure 5, referent to times of maximum current intensity for EM4, with corresponding values of 0.62 and 0.61 m.s^{-1} , which occurred on January 25th at 23:00, and on July 21st at 11:00.

3.3 Water quality model

Using Delft3D-WAQ module, *E. coli* concentration time series were obtained for all emissary points, for several depth levels. The results for point EM4, at the surface, in January and July 2016, are shown on Figure 6. These results are relative to OBS1, the precise location of the emissary, and at OBS5, at a distance of 1400 m from EM4 towards the coastline, including the levels of satisfactory, very good and excellent water quality, following the limits of CONAMA Resolution No. 274/2000 (Table 1).

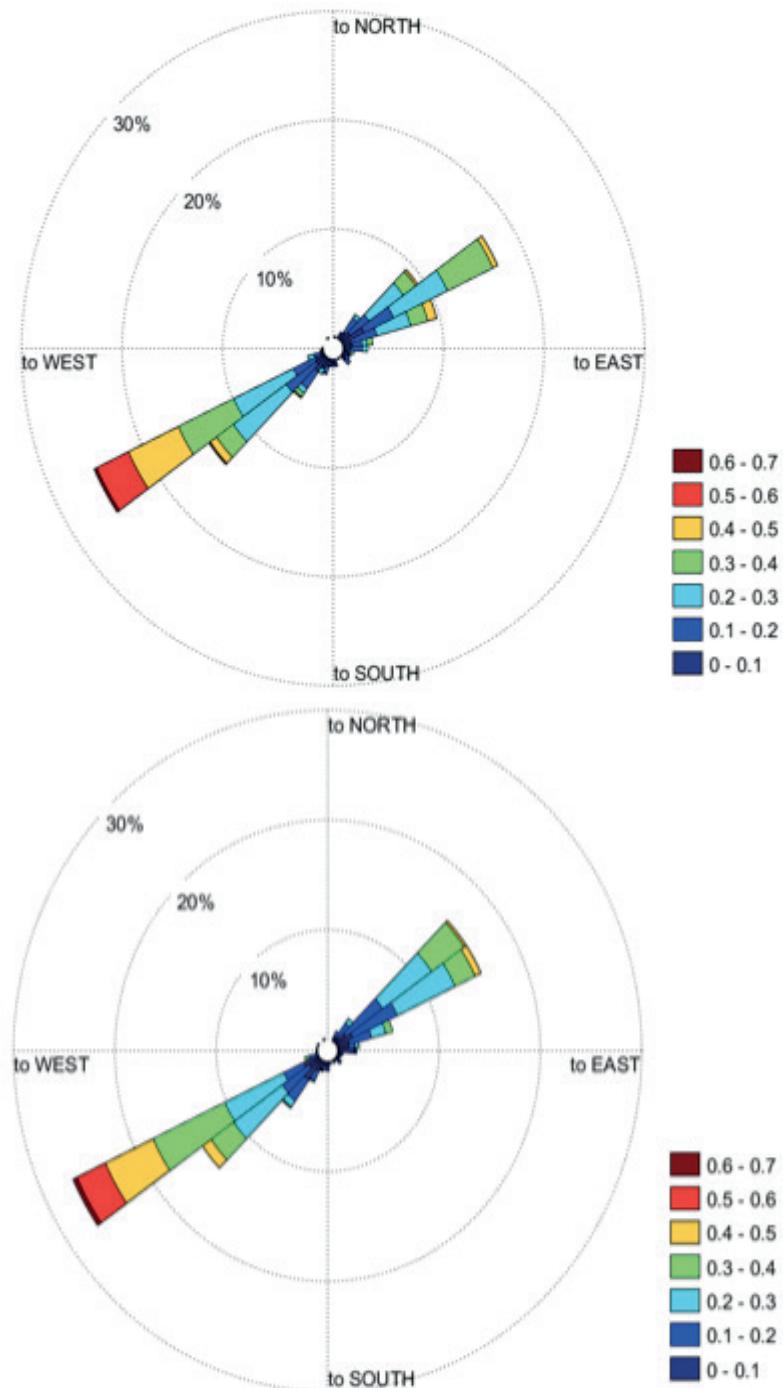


Figure 4. Angular histograms of surface currents (m.s^{-1}), for the EM4 position, in January 2016 (above) and July 2016 (below).

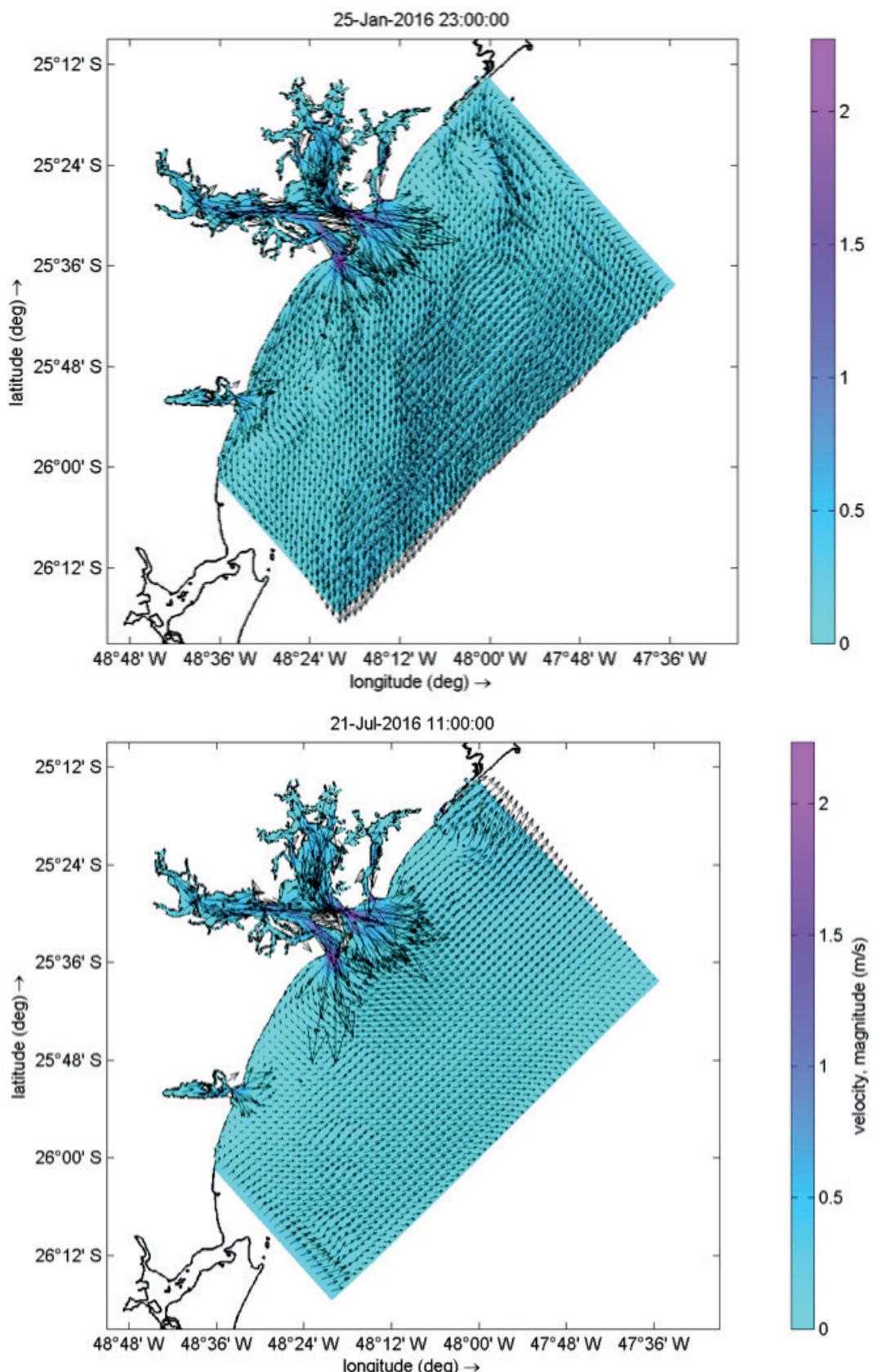


Figure 5. Surface current distributions (m.s^{-1}), at times of maximum current intensity for EM4, on January 25th 23:00, and on July 21st 11:00.

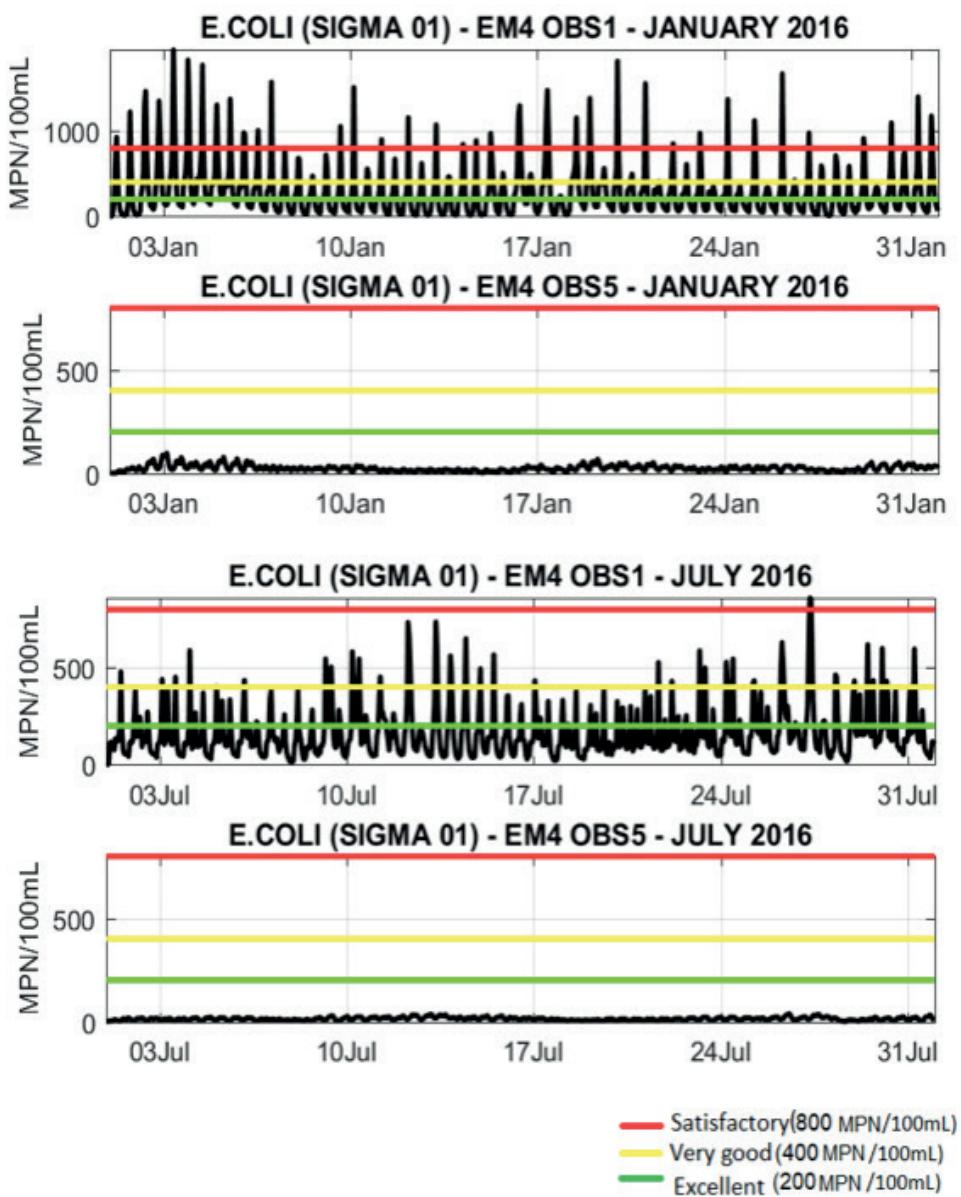


Figure 6. Time series of *E.coli* surface concentration, at the precise location of the emissary EM4 (OBS1) and 1400 m from EM4 towards the coastline (OBS5), throughout January 2016 (above) and July 2016 (below).

Figures 7 and 8 show the distribution of *E. coli* plumes at the times of maximum concentration and maximum dispersion from emissary EM4, in January and July 2016. At the times of maximum concentration, the limit for satisfactory water quality was exceeded, respectively on January 3rd 09:00 and July 27th 08:00 (see Figure 6); the times of maximum dispersion were January 25th 23:00 and July 21st 11:00. Finally, an example of *E. coli* distribution map in the modeled region, considering the operation of all hypothetical emissaries simultaneously, is provided in Figure 9.

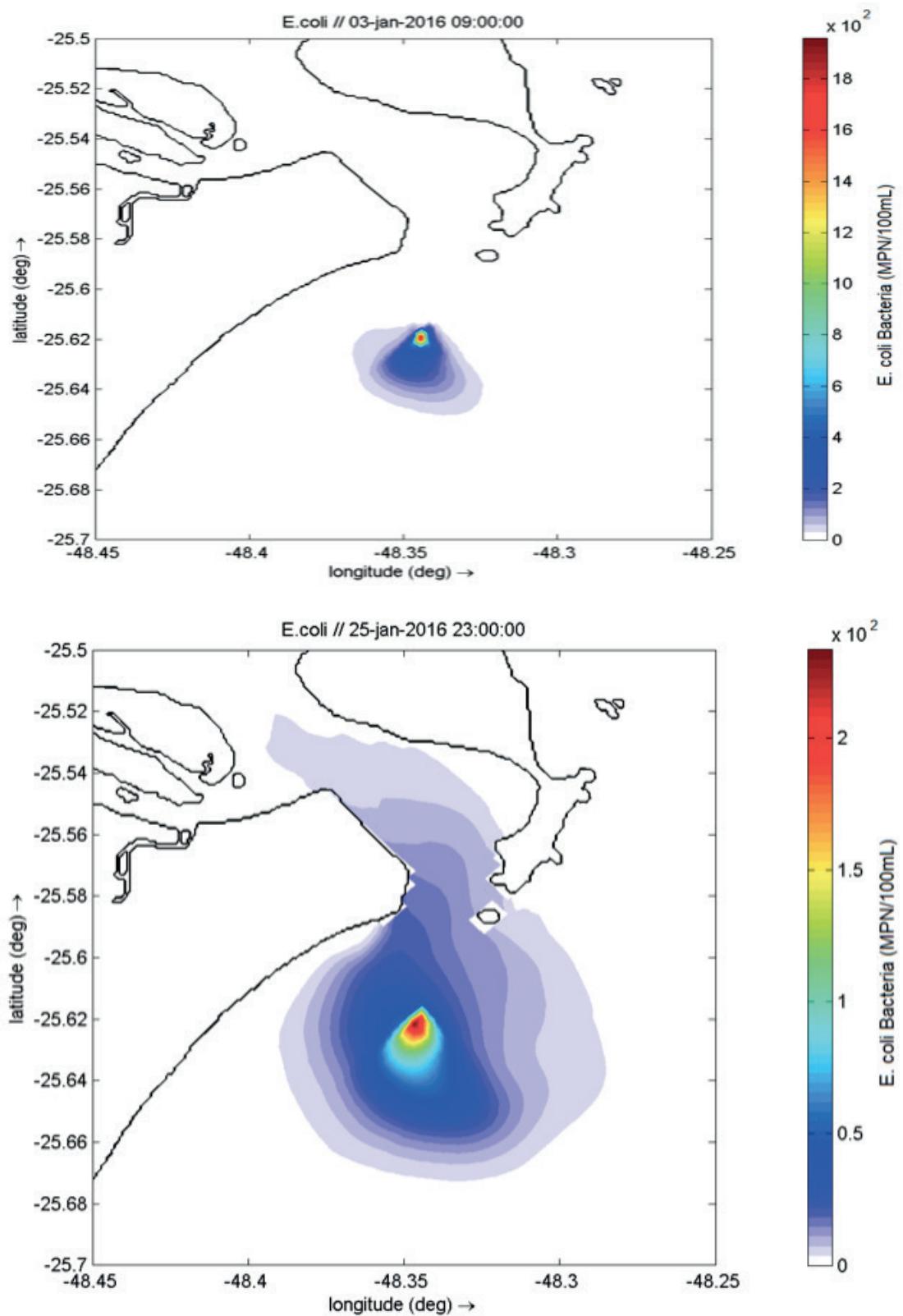


Figure 7. *E. coli*'s surface pollutant plumes from submarine outfall EM4 in January 2016: maximum concentration (above) and maximum dispersion (below).

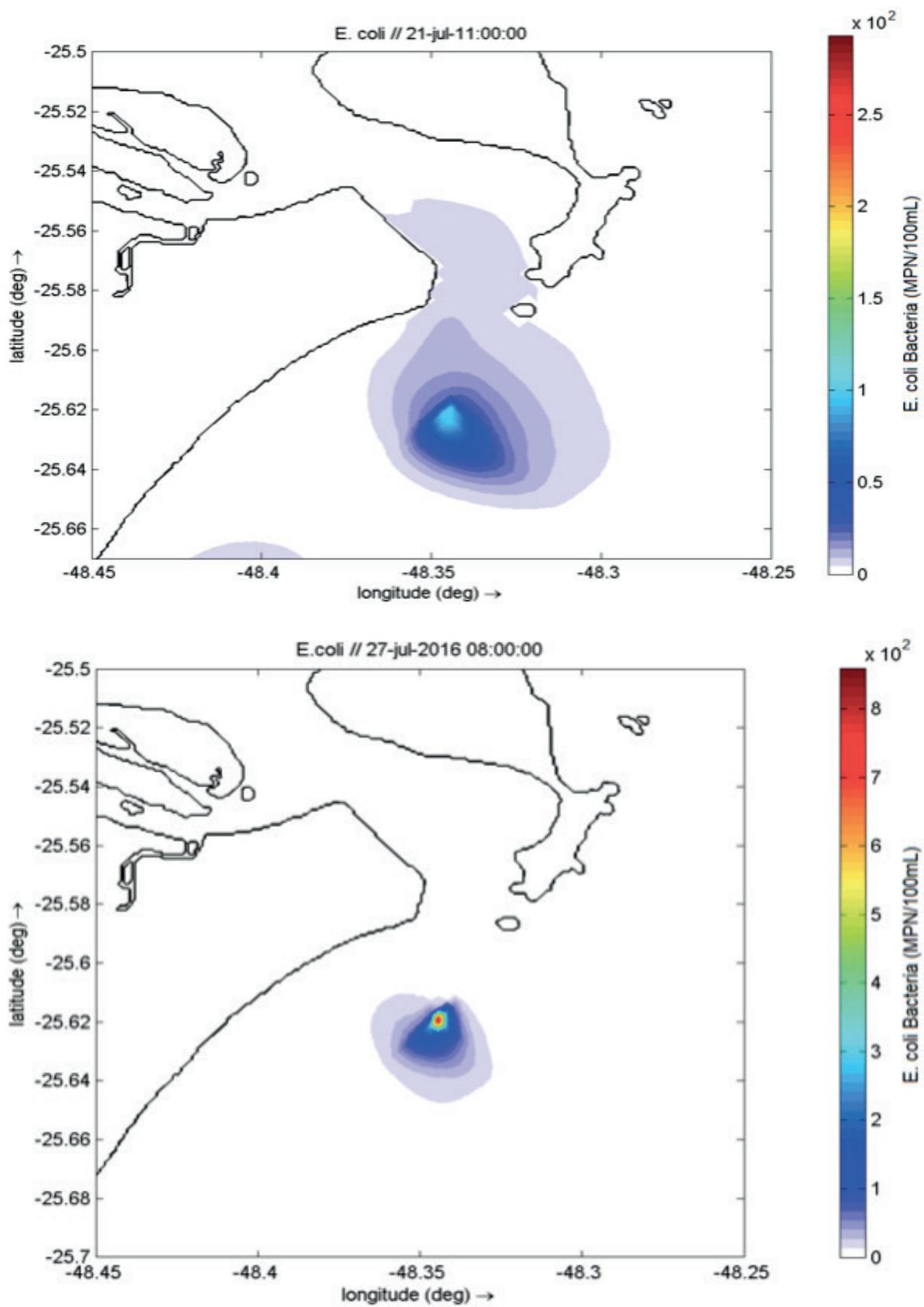


Figure 8. *E. coli*'s surface pollutant plumes from submarine outfall EM4 in July 2016: maximum dispersion (above) and maximum concentration (below).

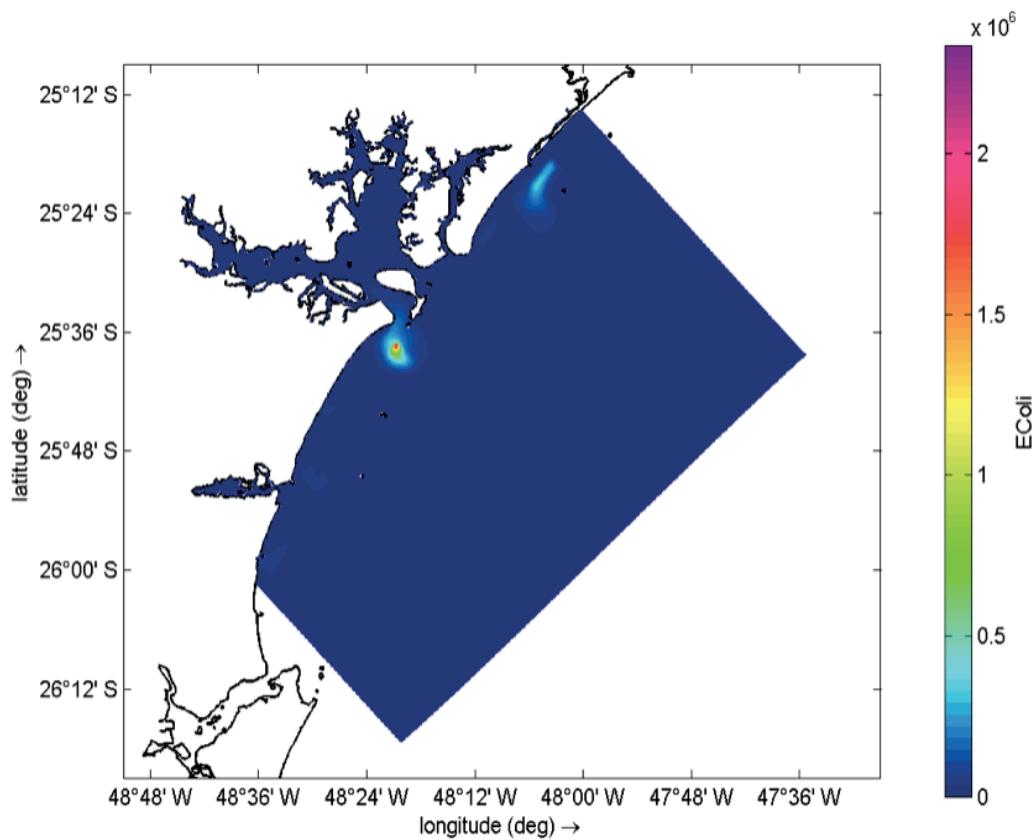


Figure 9. Distribution of E. coli in the modeled region, on January 25, 2016 at 23:00, considering the simultaneous operation of the seven submarine outfalls.

4 | DISCUSSION

The results for both the FLOW (hydrodynamic) and the WAQ (water quality) modeling, at the different points selected along the coast and on the adjacent continental shelf, allowed a complete analysis of the hydrodynamic conditions and dispersion of pollutants in the coastal region of the State of Paraná, especially in relation to the proposed sites for the construction of submarine emissaries (Figure 2). The results obtained in the research and analyses are discussed below, especially for emissary EM4, located near the Paranaguá Estuarine Complex, with biggest population involved and most important economic region of the study area.

4.1 Validation

The comparison between the results from the Delft3D coastal model (with horizontal resolution of 350 m) and the values obtained through the CMEMS global database (with horizontal resolution of about 9 km) suggest that the coastal model can be considered as fully validated. In terms of dispersion analysis, the most important hydrodynamic parameter is the horizontal current, which presented Index of Agreement IOA above 0.73 and percent absolute error in relation to the amplitude below 20% (Table 2).

4.2 Hydrodynamic model

Results from the hydrodynamic simulation reproduced well known characteristics of the shelf circulation, especially the influence of the meteorological conditions. The general features do not differ from summer to winter, as the angular histograms of January and July are very similar (Figure 4). On the other hand, frontal systems significantly change the current patterns at the continental shelf, as presented on Figure 5, which represents the standard circulation and the circulation under the effect of a cold front, although within Paranaguá Estuary and Guaratuba Bay, and adjacent areas, the tides act as primary effect. It is worth noting that cold fronts occur both on summer and winter months, and although being in general stronger and more frequent in winter, for the simulated months of 2016, the cold system at the beginning of January had stronger effect than that at the end of July.

4.3 Water quality model

For the analysis of the dispersion of pollutant's plumes, the focus is on the pollutants concentration between the discharge points and the coastline, by comparing the model results to the CONAMA limits of water quality.

When dealing with submarine emissaries, the "Legal Mixture Zone" is defined as a region where the parameters of the contaminants are above the limits established by legislation. In practice, this region is admittedly a zone of sacrifice. The better the emissary, the smaller the mixture zone will be (ALFREDINI, 2005).

The *E. coli* concentration time series for EM4 and nearby point (1440 m towards the coastline), for January and July, present several periods with very high values at the discharge point, exceeding the limit established for the satisfactory quality (800NMP/100mL); however, more than 1 km away from the discharge point, the concentrations are negligible (Figure 6).

Figures 7 and 8, corresponding to the *E. coli* plumes in the vicinity of EM4, at the times of maximum concentration and maximum dispersion, in January and July respectively, show that for the position of the proposed emitter, high concentrations are limited to regions close to the points of effluent discharge, without reaching deeper areas or the coastline.

The characteristics of the pollutants dispersion here presented and analyzed for EM4 were also observed for the remaining emissaries (see Figure 9).

5 | CONCLUSION

The hydrodynamic results obtained are consistent with previous studies carried out in the region. The analysis of the dispersion associated to all seven emissaries proposed along the coast of the State of Paraná, through the representation of the *E. coli* distributions, indicates that high concentrations are limited to the regions very close to the effluent discharge points, proving that the local current systems do not cause the return of pollution towards the coast. It is important to remember that the use of submarine emissaries is associated with a

Legal Mixing Zone, where concentrations of pollutants are still high, and constitute an area of environmental sacrifice.

The use of submarine outfalls for the efficient treatment of sewage has become increasingly common around the world. Effluent disposal in the ocean is an efficient, rapid and sustainable way to manage effluents. When considering the alternatives to improve the sewage treatment system in Paraná State, submarine outfalls are an excellent choice, due to their high efficiency, low cost and limited environmental impact. But the implementation and management of submarine outfalls must be done with suitable modeling of both hydrodynamics and dispersion, together with monitoring programs based on field measurements, to validate the models.

REFERENCES

- ALFREDINI, P. 2005. *Obras e Gestão de Portos e Costas*. Edgard Blucher ed.
- ARASAKI, E.; ORTIZ, J.P. 2007. *Critérios de decisão aplicados aos emissários submarinos no litoral paulista. Emissários submarino: projeto, avaliação de impacto ambiental e monitoramento = Submarine outfalls: design, compliance and environmental monitoring*.
- CAMARGO, R.; MARONE, E. 1995. **Comportamento do vento de superfície em Pontal do Sul (PR, Brasil): análise preliminar**. Congresso Latino Americano de Ciências do Mar. 63-63.
- CASTRO, B.M. 2005. **Multidisciplinary oceanographic processes on the western Atlantic continental shelf between 4°N and 34°S (4,W)**. In: ROBINSON AR, BRINK KH. *The Sea*. vol. 14 p. 259-293. Harvard.
- CETESB. 2012. Norma técnica. **Escherichia coli: Determinação pela técnica de membrana filtrante em amostras de águas – método de ensaio**. 2^a Ed. L5.230 - June 2012. 21p.
- CONAMA. 2001. Resolução CONAMA N° 274/2000 - “**Revisa os critérios de Balneabilidade em Águas Brasileiras**”. Data da legislação: 29/11/2000 - Publicação DOU nº 018, de 08/01/2001, p. 70-71.
- COPERNICUS. 2019. *Home - Copernicus*. [online] Available at: <http://marine.copernicus.eu/> [Accessed 22 Jan. 2019].
- DELFIM, V. 2011. **Modelagem e análise do lançamento de efluentes através de emissário submarino – Região do Campeche, Florianópolis, SC**. Bachelor's degree, Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar da Universidade do Vale do Itajaí (CTTMar – Univali), 66p.
- DELTARES. 2019. *Delft Dashboard (DDB) - OpenEarth – Deltares - Publicwiki.deltas.nl*. [online] Available at: <https://publicwiki.deltas.nl/pages/viewpage.action?pageId=42401894> [Accessed 22 Jan. 2019].
- EGBERT, G.A.; BENNETT, A.F.; FOREMAN, M.G.G. 1994. **TOPEX/POSEIDON tides estimated using a global inverse model**. *Journal of geophysical research*. 99, 821-24, 852.
- GREGORIO, H.P. 2009. **Modelagem numérica da dispersão da pluma do emissário submarino de Santos**. Master's degree. Oceanographic Institute, University of São Paulo (IO-USP), 108p.
- HARARI, J.; POLESI, P.G.; CORTEZ, T.; YANG, S.H. 2019 **A study about submarine sewage outfalls in the coastal region of the State of Paraná – Brazil (26°S 48°W)**. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources (IJESNR)*, 17 (2), 10 p.; DOI: 10.19080/IJESNR.2019.17.555960; ISSN: 2572-1119.

KNILL, M.W. 1984. **Outfalls versus Inland Treatment.** *The Public Health Engineer*, 12 (2).

LAMPARELLI, C.C. 2007. **Desafios para o licenciamento e monitoramento ambiental de emissários: a experiência de São Paulo.** In: Lamparelli CC, Ortiz JP. Emissários Submarinos: Projeto, avaliação de impacto ambiental e monitoramento. São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 240p. [online] Available at: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Aqua/praias/publicacoes.asp>.

MANTOVANELLI, A. 1999. **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão da Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

MARONE, E.M.; MANTOVANELLI, A.; NOERNBERG, M.A.; KLINGENFUSS, M.S.; LAUTERT, L.F.; JUNIOR, V.P. 1997. **Caracterização física do complexo estuarino da Baía de Paranaguá**-Relatório consolidado do convênio APPA/CEM. Pontal do Paraná: UFPR.

NOERNBERG, M.A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G.A.; RIBEIRO DE SOUSA, A.F. 2008. **Determinação da sensibilidade do litoral paranaense à contaminação por óleo.** *Brazilian Jornal of Aquatic Science and Technology*, 12(2), 49-59.

NOUEL, L. 2018. PRODUCT USER MANUAL For the GLOBAL Ocean Sea Physical Analysis and Forecasting Products GLOBAL_ANALYSIS_FORECAST_PHY_001_024 (version 3.2), 16 p. Accessed on 20 aug 2018.

QUADROS, C.J.L.; MARONE, E.; ANGULO, R.J.; MARTINS, G.J.; BENTO, J.P.N.Jr. 2007. **Dinâmica morfosedimentar associada à incidência de sistemas frontais em duas praias do litoral paranaense.** *Boletim Paranaense de Geociências*, 60-61, 65-74.

RIBAS, T.M. 2004. **Implementação de Modelo Numérico para Estudo Hidrodinâmico das Baías de Antonina e de Paranaguá - PR** . Curitiba: Universidade Federal do Paraná.

SABESP, 2006. **Prestação de serviços referentes à execução dos programas de monitoramento ambiental da área sob influência do emissário submarino de esgotos de Santos / São Vicente e de monitoramento ambiental da área sob influência dos emissários submarinos de esgotos de Praia Grande - Subsistemas 1, 2 e 3.** Relatório técnico. Vol. II (Avaliação do monitoramento de Praia Grande), N.º 501. São Paulo (SP). 380p.

SAHA, S., et al. 2011. **Updated daily.** NCEP Climate Forecast System Version 2 (CFSv2) 6-hourly Products. Research Data Archive at the National Center for Atmospheric Research, Computational and Information Systems Laboratory. <https://doi.org/10.5065/D61C1TXF>. Accessed on 20 aug 2018.

SOARES, I.D.; MÖLLER, O.Jr. 2001. **Low-frequency currents and water mass spatial distribution on the southern Brazilian shelf.** *Continental Shelf Research*, 21, 1785-1814.

SUBTIL, E.L. 2012. **Tratamento de águas residuárias utilizando emissários submarinos: avaliação do nível de tratamento para uma disposição oceânica absolutamente segura.** Phd. Polytechnic School from the University of São Paulo (EPUSP), 218 p.

TALLON, P.; MAGAJNA, B.; LOFRANCO, C.; LEUNG, K.T. 2005. **Microbial indicators of fecal contamination in water: A current perspective.** *Water Air and Soil Pollution*, 166(1-4), 139-166.

TCP 2008. **Terminal de Contêineres de Paranaguá. Relatório de Impacto Ambiental – Ampliação do Cais**, 109 pp.

YANG, S. H.; HARARI, J. 2016. **Modeling Extreme Conditions of Sewage Plumes in Central – South Coastal Region of São Paulo State – Brazil.** Revista do Departamento de Aguas e Esgotos, São Paulo (Revista DAE), edição 204, p. 73 – 80. DOI 10.4322/dae.2016.017.

WILLMOTT, C.J. 1982. **Some comments on the evaluation of the model performance.** Bulletin of the American Meteorological Society, 63(11): pp. 1309-1313.

APLICAÇÃO DO MÉTODO GOD E ESTATÍSTICA MULTIVARIADA NO ESTUDO DA VULNERABILIDADE DE AQUÍFERO À CONTAMINAÇÃO EM ARACAJU/SE

Data de aceite: 24/06/2020

José Batista Siqueira

Departamento de Geologia da UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova.

Thomaz Oliveira Teixeira

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Geologia São Cristóvão/Sergipe.

Samiramisthaís Souza Linhares

COHIDRO - Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe.

Luiz Alberto Vedana

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Geologia São Cristóvão/Sergipe.

Paulo Henrique Stefano

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Geologia São Cristóvão/Sergipe.

RESUMO: A ameaça crescente das águas subterrâneas devido à contaminação passou a ser mais bem monitorada com o desenvolvimento de métodos de estudo da vulnerabilidade dos aquíferos, como medida preventiva à proteção e gestão desse recurso. Este trabalho mostra a aplicabilidade dos conceitos provenientes do método GOD, e da estatística multivariada no município de Aracaju, através dos resultados que indicam vulnerabilidade à contaminação de aquíferos em área urbana, onde a água é explorada através de poços que são perfurados em aquíferos granulares. Foram

elaborados mapas de vulnerabilidade, que agruparam as áreas de maior e menor risco a contaminação, e a estatística multivariada. Foi verificado o agrupamento de quatro zonas de vulnerabilidade. Dentre as quais a região Norte do município apresenta um risco à contaminação considerado como insignificante, apresentando valores de até 0,064. No entanto, há porções onde a vulnerabilidade pode chegar a 0,64, sendo classificada como alta.

PALAVRAS-CHAVE: Aquífero granular, vulnerabilidade natural de aquífero, método GOD, hidrogeologia.

APPLICATION OF THE GOD METHOD AND MULTIVARIATE STATISTICS IN THE STUDY OF THE VULNERABILITY OF AQUIFER TO CONTAMINATION IN ARACAJU/SE

ABSTRACT: The increasing water contamination has become better monitored with the development of methods of studying aquifer vulnerability as a preventive measure for the protection and management of aquifer resources. This work shows the applicability of concepts derived from the GOD method, and multivariate statistics in the city of Aracaju, capital of the State of Sergipe, through the results indicating vulnerability to aquifer contamination in urban areas. This analysis was made using the GOD method, with data from Wells drilled in the

municipality. For this, the Arcgis 10.1 software was used for the elaboration of the vulnerability maps, which grouped the areas of greater and smaller risk to contamination, and multivariate statistics. The grouping of four zones of vulnerability was verified. Among them, the northern region of the municipality presents a risk of contamination considered insignificant. However, there are locations with vulnerability of 0,64, which is considered high.

KEYWORDS: Granular aquifer, natural aquifer vulnerability, GOD method, hidrogeology.

1 | INTRODUÇÃO

Os aquíferos são amplamente utilizados para abastecer tanto a população de zonas rurais quanto áreas urbanas, geralmente onde o abastecimento público é inexistente ou não supre a demanda. Entretanto, com o aumento do consumo da água desses reservatórios subterrâneos, através da perfuração de poços, há um aumento da probabilidade da extração de água em regiões contaminadas e impróprias para consumo, devido a locações inadequadas ou outros problemas que podem ser gerados por ação antrópica. Para o estudo da vulnerabilidade de aquíferos, foram desenvolvidos diversos métodos de análise e integração dados. Os métodos utilizados visam mapear áreas, a partir dos dados obtidos em diferentes localidades numa determinada região.

Cientificamente, é mais consistente avaliar a vulnerabilidade a poluição para cada contaminante ou grupo de contaminantes, visto que a vulnerabilidade de um aquífero pode ser mais bem representada na forma de mapas, utilizando um Sistema de Informações Geográficas (SIG) visando à espacialização de pontos. Essa abordagem utilizando diferentes mapas para cada contaminante gera um atlas de mapas para cada contaminante ou grupo de contaminantes (FOSTER e HIRATA, 1988). Entretanto, em geral os dados necessários não existem ou não são suficientes para atingir esse objetivo, trazendo como consequência sistemas mais generalizados.

Diversos parâmetros podem ser utilizados em diferentes métodos de análise para a vulnerabilidade de aquíferos. Eles podem ser qualitativos ou quantitativos, havendo também a possibilidade de serem diferenciados por pesos em alguns métodos, não determinando, entretanto, um grau de superioridade dos mais criteriosos para os menos criteriosos uma vez que somar ou multiplicar fatores implica em um aumento da probabilidade de erro e de incerteza do resultado (FEITOSA et al., 2008).

Para definir o método a ser adotado deve-se considerar a área de estudo e a sua dimensão, pois alguns métodos requerem diversos parâmetros sobre a hidráulica do aquífero, os quais nem sempre estão disponíveis para o estudo. Como também em grandes áreas há maior probabilidade da informação estar focada em poucos pontos, o que prejudica a elaboração dos mapas de vulnerabilidade, os quais precisam ter uma boa distribuição das informações. Para relacionar e entender o significado das informações, nesta pesquisa também foi aplicada à técnica estatística multivariada, com auxílio do software *PAST 3* (HAMMER, 2017), aos parâmetros grau de confinamento do aquífero (G), variações litológicas (O) e a profundidade do nível estático (D).

A preservação das águas subterrâneas é de extrema importância por ser um recurso da natureza indispensável para consumo humano em diversas regiões do Brasil, e representa cerca de 30% de toda a água doce do planeta.

Com isso, foi definido que o objetivo principal desse trabalho é analisar a vulnerabilidade natural dos aquíferos no município de Aracaju, avaliando sua predisposição a contaminação através da coleta e classificação de aquíferos, seguido da espacialização dos dados obtidos para a confecção de mapas de vulnerabilidade.

2 | CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no município de Aracaju, que tem área de cerca de 180 km², e população da ordem de 650 mil habitantes (IBGE, 2017). Limita-se com os municípios de São Cristóvão, Itaporanga D'Ajuda, Nossa Senhora do Socorro, Barra dos Coqueiros e Santo Amaro das Brotas (Figura 1).

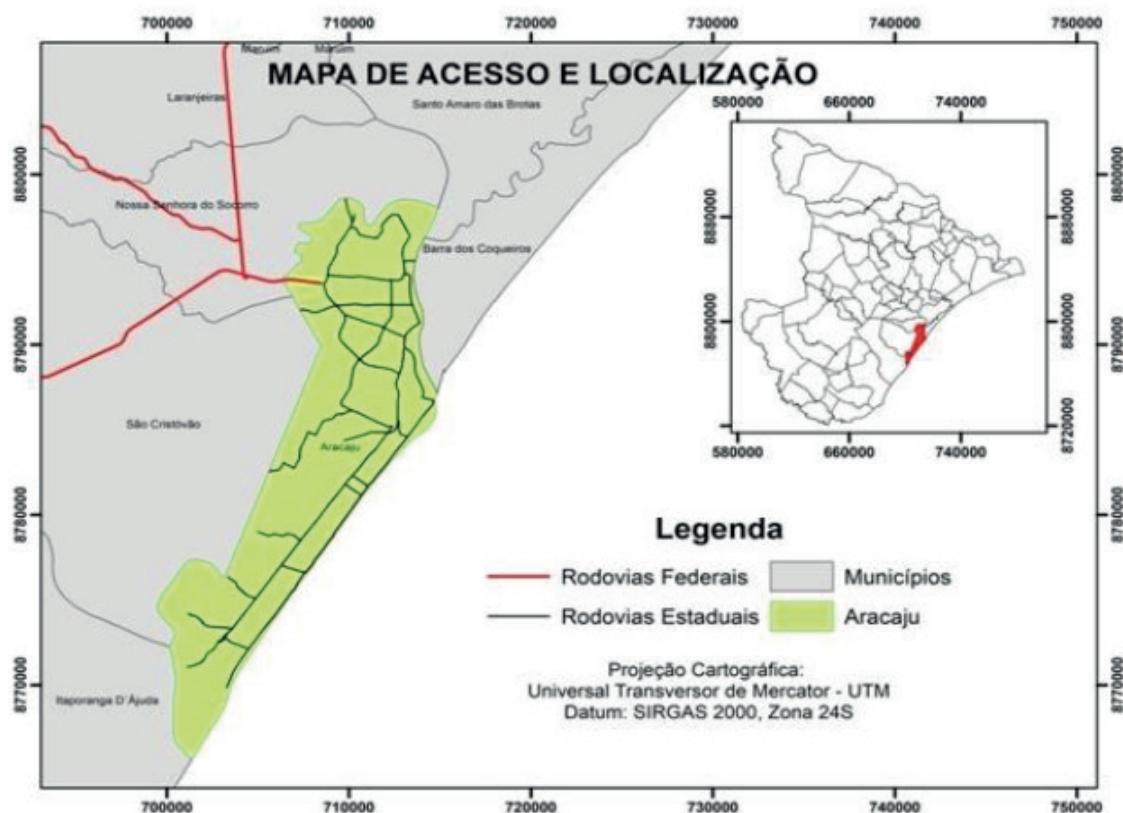


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.

2.1 Geologia e Hidrogeologia da região

O contexto geológico de Aracaju é constituído por sedimentos de formações superficiais continentais representadas pelas Coberturas Holocénicas do Quaternário e rochas do Grupo Barreiras (Figura 2), com idade atribuída entre o Aquitano/Serravaliano e Holoceno (ARAI, 2006).

O Grupo Barreiras é constituído por sedimentos terrígenos, como cascalhos,

conglomerados, areias finas e grossas e níveis de argila, pouco ou não consolidados, estratificação irregular, formado por processo de pediplanação durante o Plioceno (SANTOS, 1998).

As Coberturas Pleistocênicas dentro da área de estudo englobam os depósitos costeiros que podem ter tido origem em depósitos eólicos continentais compostos de duas gerações de dunas parabólicas fixadas pela vegetação. Uma com sedimentos arenosos, bem selecionados e com grãos angulosos, e outra com areias bem selecionadas e os grãos subarredondados, e por terraços marinhos constituídos por areias bem selecionadas com tubos de fóssil (BRUNI e SILVA, 1983).

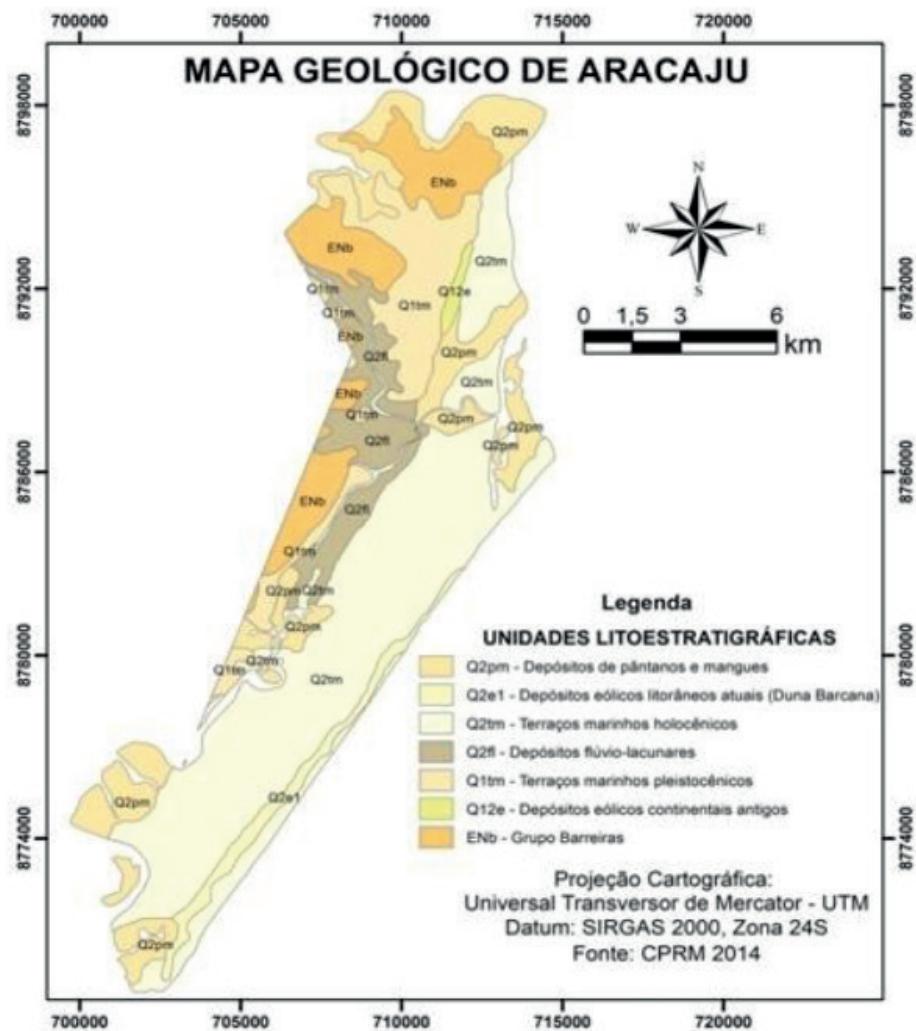


Figura 2. Mapa Geológico de Aracaju. Fonte: (CPRM, 2014).

Os depósitos Quaternários Holocénicos são os agrupamentos mais recentes encontrados em grande parte da faixa costeira do Brasil, e são compostos por depósitos flúvio-lagunares composto por sedimentos arenosos e siltosos com presença de argila e ricos em matéria orgânica, terraços marinhos compostos por areias litorâneas, bem selecionadas com conchas marinhas e tubos fósseis, depósitos eólicos litorâneos compostos por sedimentos arenosos, bem selecionados, com grãos arredondados, e depósitos de pântanos e mangues constituídos por sedimentos argilo-siltosos, com grande presença de matéria

orgânica (BITTENCOURT et al., 1983). Destes, destacam-se os depósitos de pântanos e mangues, pois apresentam argila em sua composição, que em termos de vulnerabilidade de aquíferos é um parâmetro muito importante a ser considerado, devido ao seu caráter de camada confinante.

A denominação Formação Barreiras como já é bastante difundida na literatura, será adotada neste trabalho. O termo “Grupo Barreiras” é uma proposta de Mabessone et al. (1972), que na década de 1980 já havia sido abandonada pelo autor principal. A Formação Barreiras com idade atribuída ao Mioceno de acordo com Rossetti et al. (2013) e os terraços holocênicos compõem as sequências litológicas da área de estudo.

A hidrogeologia da região em análise apresenta grande uniformidade por ser composto em toda sua extensão por aquíferos porosos ou granulares. Essa característica ocorre devido à geologia ser representada por formações superficiais, que apresentam porosidade primária (entre grãos), que também define a capacidade produtora do aquífero. Em Aracaju, os aquíferos são classificados como pouco produtivos vazões entre 5 e 10 m³/h, e muito pouco produtivos vazões entre 1 e 5 m³/h (DINIZ, 2015).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido com a aplicação do método GOD para a integração de dados, e diagnóstico do grau de vulnerabilidade de aquíferos da cidade de Aracaju e região metropolitana. Visando tal propósito foram utilizados dados de poços da COHIDRO (Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe), DESO (Companhia de Saneamento de Sergipe), bem como poços cadastrados no SIAGAS (Sistema de Informações de Águas Subterrâneas), disponibilizado pela CPRM.

Foram obtidas informações em 90 poços perfurados e cadastrados. Destes 22 poços foram descartados por insuficiência de dados; como o perfil geológico, ou nível estático, resultando em 68 poços que foram utilizados para fazer a análise.

Estes dados foram reunidos e organizados na forma de uma planilha. Após a geração do banco de dados, as informações foram inseridas no *software* de geoprocessamento ARCGIS 10.1. A partir disso aplicou-se o método de interpolação que melhor se ajuste ao tratamento dos dados, obtendo-se como produto a representação dos parâmetros na forma de mapas.

Após a elaboração destes mapas individuais para as variáveis grau de confinamento do aquífero (G), variações litológicas (O) e a profundidade do nível estático (D), utilizou-se a ferramenta álgebra de mapas para gerar o mapa final. Com isso, obteve-se a determinação do índice GOD, através da multiplicação dos três parâmetros: grau de confinamento do aquífero (G), litologia dos estratos de cobertura (O) e profundidade do lençol freático (D), conforme esquema da Figura 3.

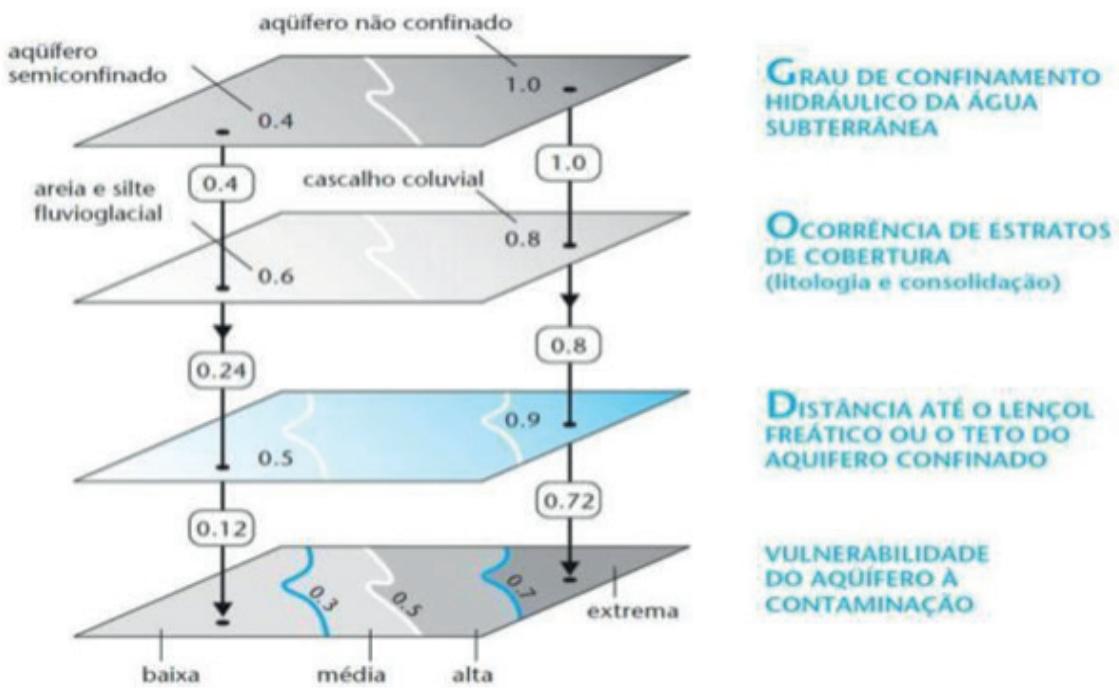


Figura 3. Etapas para elaboração do mapa de vulnerabilidade do aquífero a contaminação. Fonte: (FOSTER et al., 2006).

Visando relacionar as informações e compreendê-las, além do geoprocessamento foi aplicada a técnica estatística multivariada através do *software PAST 3* (HAMMER, 2017).

Existe grande aplicação da estatística multivariada para analisar informações, a exemplo de Landim, 2011 e outros. Esta análise permite ordenar os dados matriciais agrupando-os, identificar entre eles os que pesam mais, e, portanto exercem maior importância na individualização. A técnica classificatória multivariada da análise de componentes principais pode ser utilizada se for necessário estudar semelhanças entre indivíduos ou entre variáveis ordenando em grupos. Sendo considerado simultaneamente, no primeiro caso, todas as variáveis medidas em cada indivíduo e, no segundo, todos aqueles em que se tomaram as mesmas informações (LANDIM, 2011).

4 | RESULTADOS

4.1 Análise da Vulnerabilidade método GOD

A partir das variáveis grau de confinamento do aquífero (G), variações litológicas (O) e a profundidade do nível estático (D), foram produzidos três mapas base. Sendo um mapa para cada um dos três parâmetros (G, O e D) e um mapa final de integração, produzido a partir da multiplicação vetorial dos três parâmetros obtidos nos mapas anteriores. Quanto ao Grau de Confinamento (G), os valores variaram entre 0,2 para aquíferos confinados; até 1 para aquíferos livres, com picos de alta vulnerabilidade em alguns pontos. A espacialização dos dados obtidos com o parâmetro G, através de interpolação, resultou no mapa da Figura 4. A ocorrência dos estratos de cobertura (O) é mostrada no mapa da Figura 5, onde os

índices gerados na interpolação variam entre 0,4 e 0,8.

No extremo Norte de Aracaju são encontrados depósitos de Pântanos e Mangues (Figura 2), e a Formação Barreiras na concepção de Mabessoone et al. (1972); e Rossetti et al. (2013). O primeiro composto por sedimentos argilosos, que na metodologia GOD recebe o valor 0,4. Já a Formação Barreiras é composta por sedimentos conglomeráticos e areias finas com níveis de argila, que dão o mesmo caráter de confinamento observado nos depósitos de pântanos e mangues. A geologia do litoral é representada por Terraços Marinhos Holocênicos e por Depósitos Eólicos Litorâneos Atuais.

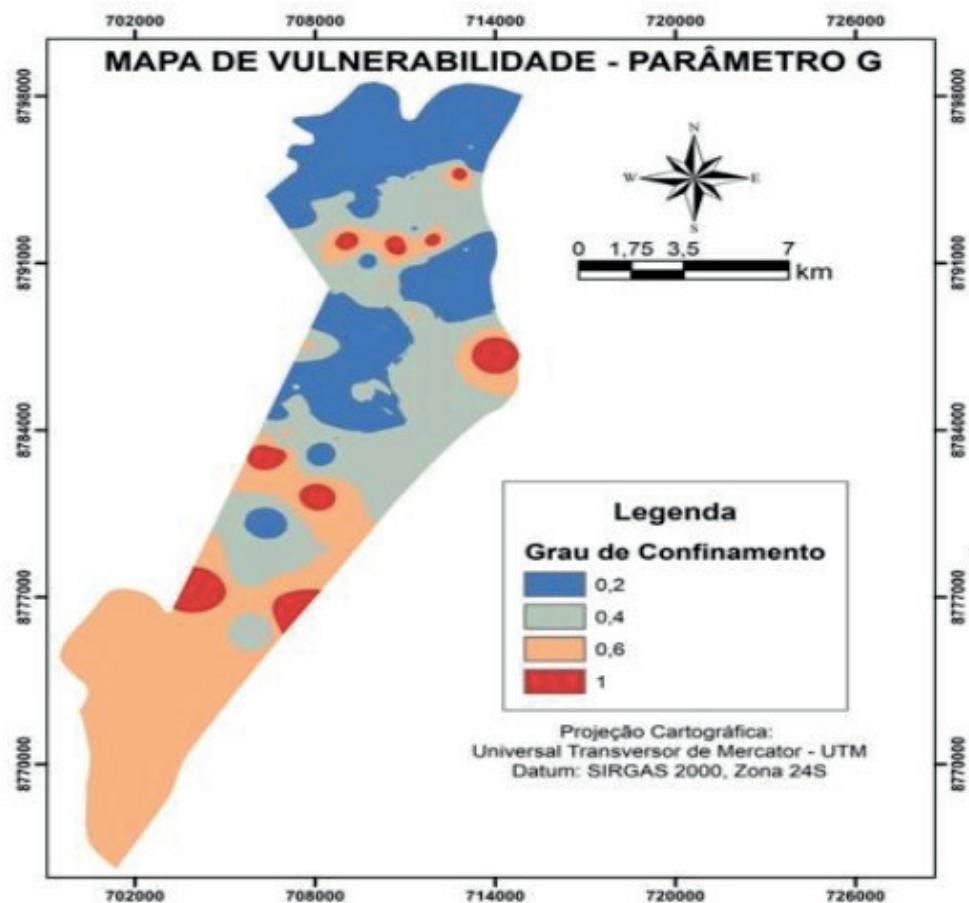


Figura 4. Mapa da interpolação do parâmetro grau de confinamento da água subterrânea (G).

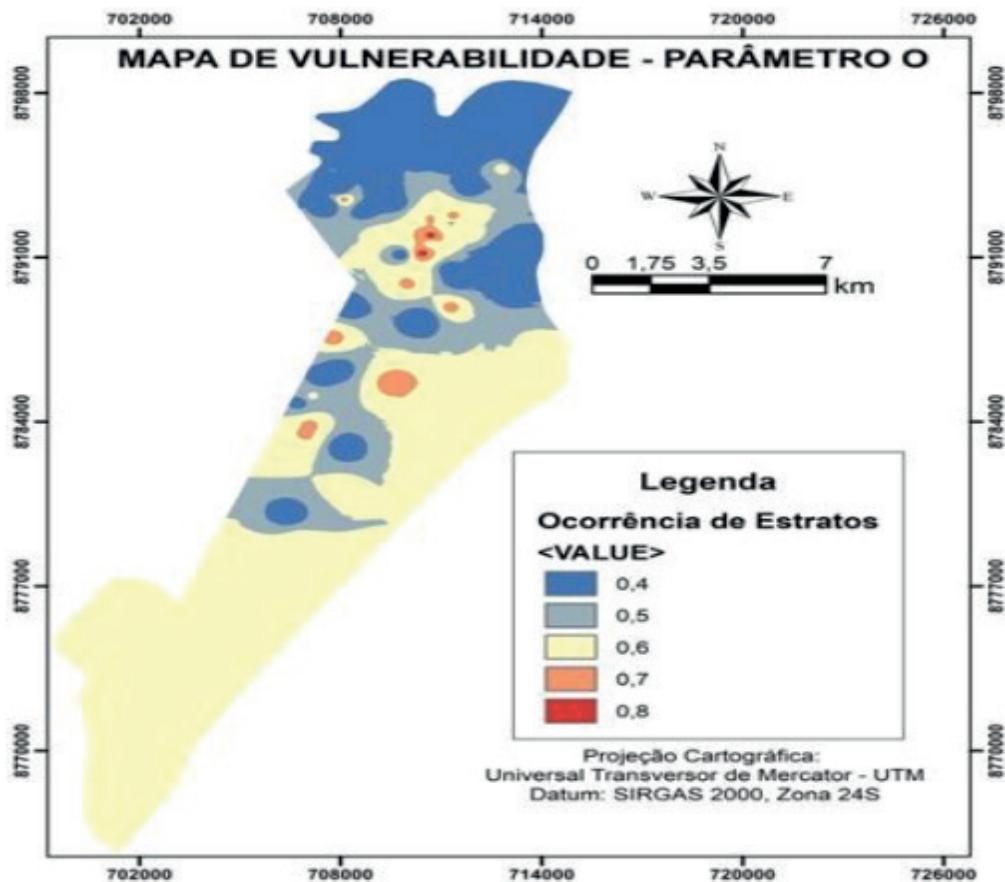


Figura 5. Mapa da interpolação do parâmetro ocorrência de estratos de cobertura (O).

Quanto ao parâmetro distância do lençol freático (D), as unidades litológicas do município de Aracaju influenciam diretamente nas baixas profundidades dos aquíferos, pela predominância de formações sedimentares costeiras do Holoceno e Pleistoceno. Em termos de vulnerabilidade, valores baixos da profundidade dos aquíferos correspondem à maior vulnerabilidade a contaminação (Figura 6).

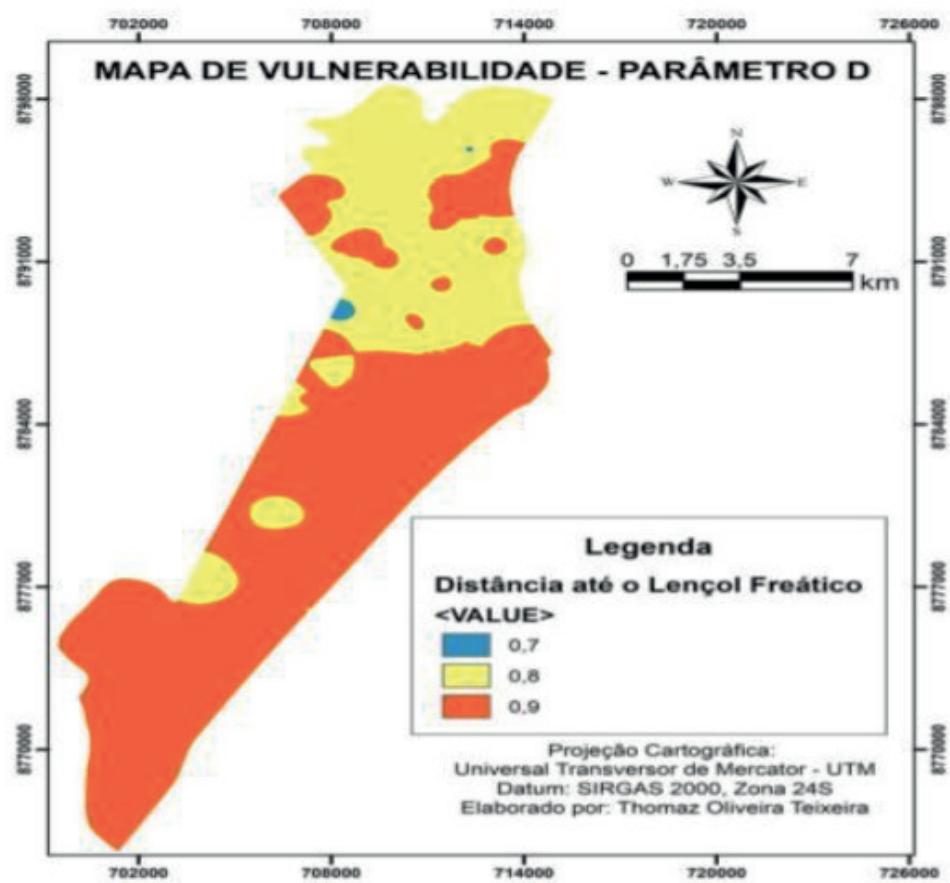


Figura 6. Mapa de interpolação do parâmetro distância ao lençol freático (D).

A partir da multiplicação dos três *raster* dos parâmetros G, O e D, gerados nas etapas anteriores, foi obtida a vulnerabilidade dos aquíferos em Aracaju e apresentado na Figura 7.

Os principais pontos de vulnerabilidade à contaminação foram identificados em alguns locais do município, com destaque atual para as regiões do extremo Leste e Sul. De modo geral Aracaju apresenta baixa a média vulnerabilidade à contaminação de aquíferos.

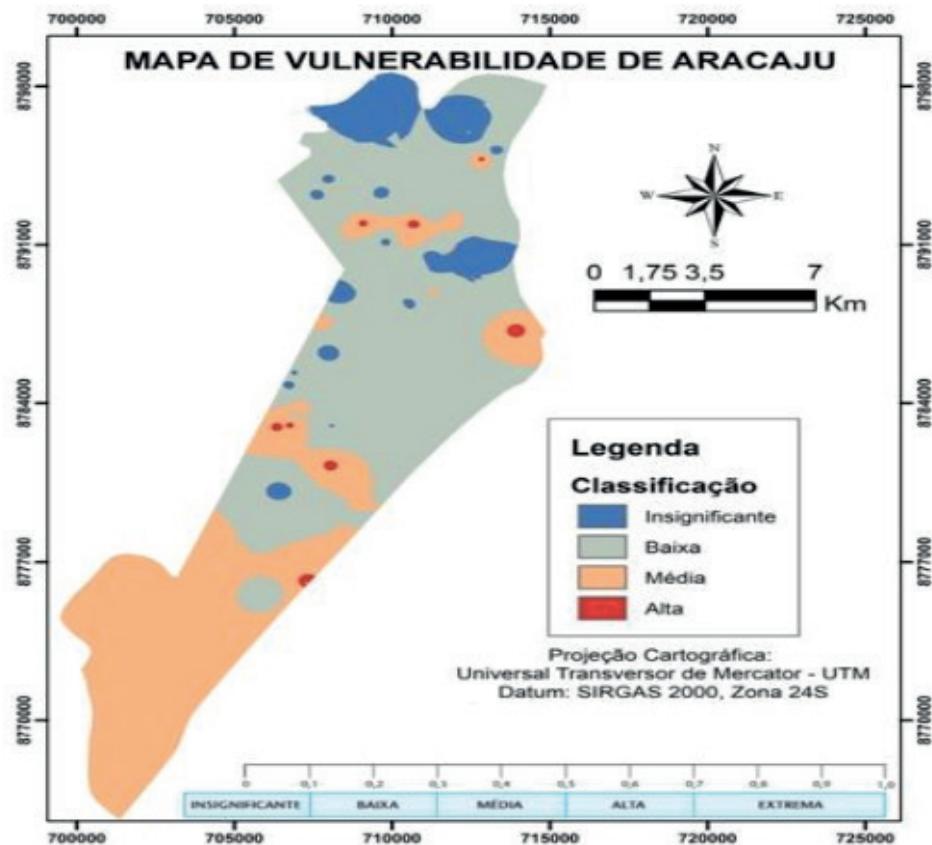


Figura 7. Mapa de vulnerabilidade a contaminação de aquíferos de Aracaju.

4.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

Visando relacionar as informações e compreendê-las, neste estudo além do geoprocessamento foi aplicada a técnica estatística multivariada através do software PAST 3 (HAMMER, 2017).

Com a aplicação da estatística multivariada e utilizando o índice de similaridade de Ward, Euclidiano *constrained*, as variáveis grau de confinamento da água subterrânea (G), ocorrência de estratos de cobertura (O), distância até o lençol freático (D), aos poços estudados na área eles foram reunidos em quatro grupos principais (Figura 8), os quais se relacionam com as áreas espacializadas e representadas no método GOD.

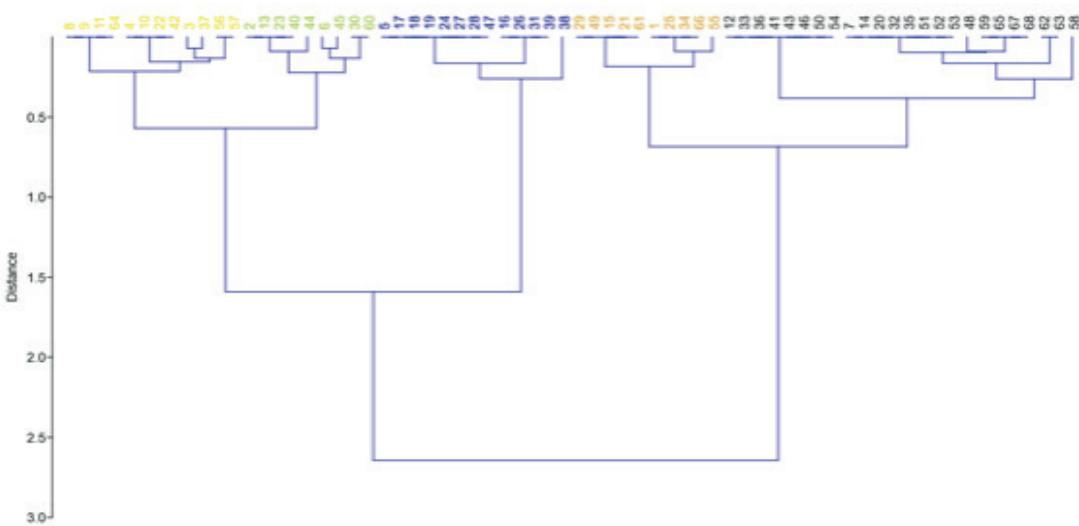


Figura 8. Índice de similaridade de Ward, variáveis G, O e D. Euclidiano *constrained*.

Através da análise de componentes principais modo *biplot*, das variáveis G, O e D, verifica-se que na composição do vetor 1 o qual justifica 87,78% da variabilidade, o grau de confinamento da água subterrânea (G) é o responsável. No caso do vetor 2 o qual representa 9,07% da variabilidade, a ocorrência de estratos de cobertura (O) justifica este valor, Figura 9 e Tabelas 1 e 2.

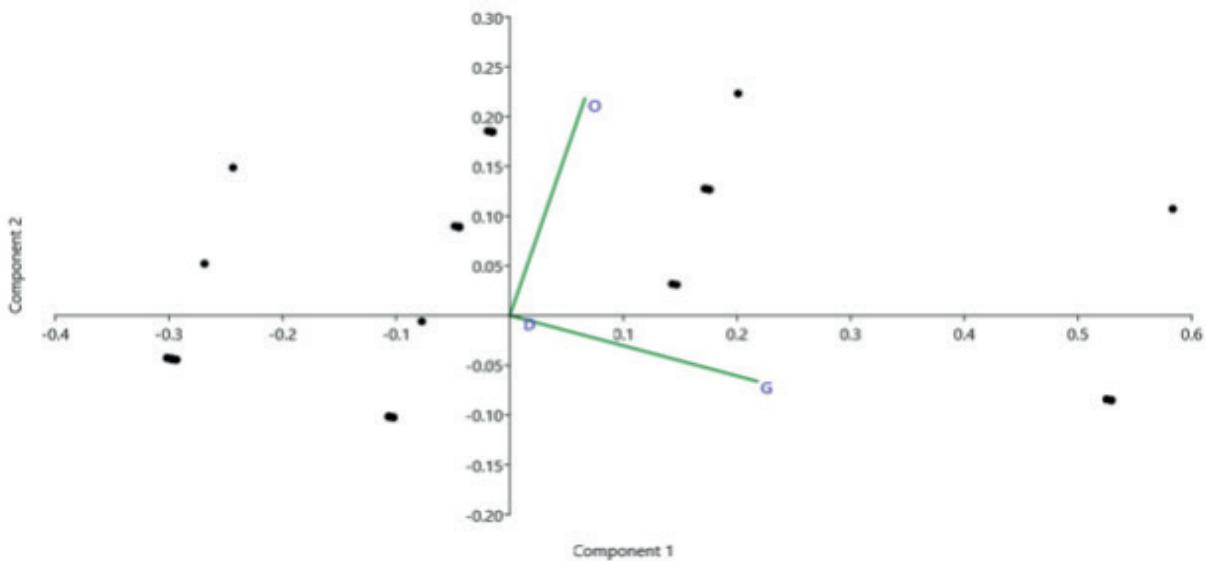


Figura 9. Análise de componentes principais, variáveis G, O e D, modo *biplot*.

Assim sendo o grau de confinamento da água subterrânea (G) e a ocorrência de estratos de cobertura (O) são as duas variáveis de maior importância na individualização e classificação dos parâmetros analisados.

PC	Eigenvalue	% variance
1	0,092	87,78
2	0,009	9,07
3	0,003	3,14

Tabela 1. Matriz das variáveis grau de confinamento da água subterrânea (G), ocorrência de estratos de cobertura (O), profundidade do nível estático (D).

Variáveis	PC 1	PC 2	PC 3
G	0,956	-0,290	-0,040
O	0,290	0,957	-0,003
D	0,039	-0,009	0,999

Tabela 2. Pesos.

5 | CONCLUSÕES

O método GOD e a estatística multivariada mostraram-se como importantes ferramentas na análise da vulnerabilidade de aquíferos na cidade de Aracaju.

De modo geral Aracaju apresenta baixa a média vulnerabilidade à contaminação de aquíferos. Alguns pontos classificados como vulnerabilidade insignificante estão correlacionados a depósitos de Pântanos e Mangues no Norte da cidade, que se trata de sedimentos argilo-siltosos, de baixa permeabilidade. Por outro lado, pontos de alta vulnerabilidade foram associados a regiões de Terraços Marinhos Pleistocênicos, representados por depósitos de areias bem selecionadas, portanto com alta permeabilidade.

Esses fatos servem da alerta para gestão desses aquíferos, devido às grandes modificações e impactos decorrentes da ação antrópica.

6 | AGRADECIMENTOS

Aos colegas que contribuíram com a elaboração deste artigo, ao organizador e a Editora Atena.

REFERÊNCIAS

ARAI, M. 2006. **A Grande Elevação Eustática do Mioceno e Sua Influência na Origem do Grupo Barreiras**. Revista do Instituto de Geociências - USP, 6(2), 1-6.

BITTENCOURT, A. C. S. P., MARTIN, L., DOMINGUEZ, J. M. L.; FERREIRA, Y. A. 1983. **Evolução Paleogeográfica Quaternária da Costa do Estado de Sergipe e da Costa Sul do Estado de Alagoas**. Revista Brasileira de Geociências, 13(2), 93-97.

BRUNI, M. A. L., SILVA, H. P. 1983. **Geologia**. In: MAPA Geológico do Estado de Sergipe. Escala 1:250.000. Aracaju: MME/DNPM/SICT/CODISE, 1983.

CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2014. **Mapa Geológico do Estado de Sergipe.** Escala 1:250.000. Sergipe.

DINIZ, J. A. O. (org). 2015. **Carta Hidrogeológica - Folha SC24 Aracaju.** Escala 1:1.000.000. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/CPRM.

FEITOSA, F. A. C., MANOEL FILHO, J., FEITOSA, E. C., DEMETRIO, J. G. A. 2008. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. (3nd ed.)** Rio de Janeiro: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/CPRM.

FOSTER, S., HIRATA, R. 1988. **Groundwater Pollution Risk Assessment: A Methodology Using Available Data.** WHO-PAHO/HPE-CEPIS Technical Manual, Lima, Peru.

FOSTER, S., HIRATA, R., GOMES, D., D'ELIA, M., PARIS, M. 2006. **Proteção da Qualidade da Água Subterrânea: Um Guia para Empresas de Abastecimento de Água, Órgãos Municipais e Agências Ambientais.** São Paulo: Servmar.

HAMMER, Ø. 2017. Paleontological Statistics Version 3.15. **Reference manual.** Natural History Museum. University of Oslo; 253.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2017. Disponível em: <<http://www.redeacqua.com.br/2011/03/bacias-hidrograficas-do-estado-de-sergipe/>>. Acesso em 30 jun/2018.

LANDIM, P. M. B. 2011. **Analise estatística de dados geológicos multivariados.** São Paulo: oficina de textos.

MABESSOONE, J. M., CAMPOS E SILVA, A., BEURLEN, K. 1972. **Estratigrafia e Origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte.** Revista Brasileira de Geociências, 2(3), 173-178.

ROSSETTI, D. F., BEZERRA, F. H. R., DOMINGUEZ, J. M. L. 2013. **Late Oligocene-Miocene transgressions along the equatorial and eastern margins of Brazil.** Earth-Science Reviews 123, 87-112.

SANTOS, R. A., MARTINS, A. A. M., NEVES, J. P., LEAL, R. A. 1998. **Geologia e Recursos Minerais do Estado de Sergipe. Texto explicativo do mapa geológico de Sergipe.** Brasília: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/CPRM; Sergipe: CODISE.

ANÁLISES DE GERAÇÃO DE MALHA NA MODELAGEM NUMÉRICA DE TROCADORES DE CALOR SOLO-AR

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 09/03/2020

Rio Grande - RS.

<http://lattes.cnpq.br/6854950768271660>

Liércio André Isoldi

Universidade Federal do Rio Grande,
Programa de Pós-Graduação em Modelagem
Computacional,
Rio Grande - RS.

<http://lattes.cnpq.br/3761060945802171>

Michel Kepes Rodrigues

Universidade Federal do Rio Grande,
Programa de Pós-Graduação em Modelagem
Computacional,
Rio Grande - RS.

<http://lattes.cnpq.br/0379919270609981>

Jairo Valões de Alencar Ramalho

Universidade Federal de Pelotas, Programa de
Pós-Graduação em Modelagem Matemática,
Campus Capão do Leão,
Pelotas - RS.

<http://lattes.cnpq.br/0477653233866226>

Ruth da Silva Brum

Universidade Federal de Pelotas, Programa de
Pós-Graduação em Modelagem Matemática,
Campus Capão do Leão,
Pelotas - RS.

<http://lattes.cnpq.br/7298347412058864>

Luiz Alberto Oliveira Rocha

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica, Universidade do Vale do Rio dos Sinos
(UNISINOS),
Porto Alegre - RS.

<http://lattes.cnpq.br/2535324018884724>

Elizaldo Domingues dos Santos

Universidade Federal do Rio Grande,
Programa de Pós-Graduação em Modelagem
Computacional,

RESUMO: Trocadores de Calor Solo-Ar (TCSA) são sistemas constituídos por dutos enterrados no solo, por onde o ar é forçado a escoar, permitindo seu aquecimento ou resfriamento. Na modelagem computacional de TCSA, o processo de discretização do domínio computacional é muito importante e geralmente consome um longo período com testes de independência de malha. O objetivo deste trabalho foi estudar a geração da malha computacional para análise térmica e fluidodinâmica na modelagem de TCSA. Respectivamente, essas análises visam determinar numericamente a temperatura do ar na saída do duto e a perda de carga ao longo deste. Dessa forma, o estudo de malha visa propor novos critérios para a criação de células computacionais na forma de hexaedros para a análise térmica de TCSA e prismas quadrangulares para sua análise fluidodinâmica. Com isso, foi possível obter uma redução na quantidade de células computacionais e, consequentemente, no

tempo de processamento, mantendo a precisão dos resultados numericamente obtidos para fazer análises térmicas. Para o problema fluidodinâmico, onde foram contempladas malhas mais refinadas e elementos na forma de prismas quadrangulares, estudou-se o caso de um duto reto e de um duto contendo uma curva de 90°. Com o critério proposto, foi obtida uma diferença relativa inferior a 1,1 % em relação a métodos analíticos.

PALAVRAS-CHAVE: Trocadores de calor solo-ar, malhas computacionais, perda de carga, análise numérica.

MESH GENERATION ANALYSIS TO AID EARTH-AIR HEAT EXCHANGERS NUMERICAL MODELLING

ABSTRACT: Earth-Air Heat Exchangers (EAHE) are systems made up of ducts buried in the ground, through which the air is forced to flow, allowing it to be heated or cooled. In the computational modeling of EAHE, the process of discretizing the computational domain is very important and generally consumes a long period with mesh independence tests. The objective of this work is to study the generation of the computational mesh for thermal and fluid dynamics analysis in EAHE modeling. Respectively, these analyzes aim to numerically determine the air temperature at the outlet of the duct and the pressure drop along it. In this way, the mesh study aims to propose new criteria for the creation of computational cells in the form of hexahedrons for the thermal analysis of EAHE and quadrangular prisms for their fluid-dynamic analysis. With that, it was possible to obtain a reduction in the amount of computational cells and, consequently, in the processing time, keeping the precision of the numerically obtained results to make thermal analyzes. For the fluid dynamics problem, where more refined meshes and elements in the form of square prisms were contemplated, the case of a straight duct and a duct containing a 90° curve was studied. With the proposed criterion, a relative difference of less than 1.1% was obtained in relation to analytical methods.

KEYWORDS: Earth-air heat exchangers, computational meshes, pressure drop, numerical analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Trocadores de Calor Solo-Ar (TCSA) são sistemas constituídos por dutos enterrados por onde o ar é forçado a escoar, trocando calor por convecção com o solo, que por sua vez serve como fonte ou sumidouro de calor. Assim, os TCSA podem ser utilizados para promover a melhoria na condição térmica no interior de edificações e reduzir o consumo de energia elétrica com equipamentos de ar-condicionado tradicionais, explorando o recurso renovável da radiação solar incidente sobre a superfície terrestre e presente na camada superficial do solo (AGRAWAL et al., 2018; BISONIYA, KUMAR e BAREDAR, 2013; BRUM et al., 2016; FLORIDES e KALOGIROU, 2007; GUPTA e TIWARI, 2016; PERETTI et al., 2013; RODRIGUES, Dos Santos e ISOLDI, 2015; SOBTI e SINGH, 2015).

O princípio de funcionamento do TCSA baseia-se na transferência de calor do solo

para o ar que escoa nos dutos, em períodos frios; e do ar para o solo, em períodos quentes. Assim, a temperatura do ar que sai do TCSA torna-se mais amena em relação à temperatura do ar ambiente que entra no TCSA.

A discretização espacial (ou geração da malha) é um aspecto muito importante na modelagem computacional de um TCSA, pois dependendo do nível de complexidade da configuração geométrica dos dutos do TCSA, os testes de independência/convergência de malha, demandam um longo período de avaliação. Assim, o estabelecimento de critérios para a construção das malhas em função de parâmetros geométricos do domínio computacional mostra-se uma questão relevante, embora ainda pouco explorada na literatura de TCSA.

Um estudo da malha computacional construída a partir de células tetraédricas para a modelagem de TCSA foi proposto por Rodrigues, Dos Santos e Isoldi (2015) e Rodrigues et al. (2015), onde foi definido um critério de geração. Esse critério vem permitindo que se realize a análise numérica, do ponto de vista térmico, de forma satisfatória na avaliação de desempenho de TCSA. No entanto, tal critério não pode ser extrapolado para outros tipos de células computacionais e restringe-se apenas à análise térmica do TCSA.

Nesse contexto, o presente estudo avança as pesquisas anteriores e contempla a construção da malha a partir de células computacionais na forma de hexaedros e prismas quadrangulares visando permitir a realização não só da análise térmica do TCSA, mas também sua análise fluidodinâmica, através da modelagem computacional.

Mais especificamente, este artigo investiga questões relacionadas à quantidade de células necessárias no domínio computacional, à avaliação ao tempo de processamento da simulação numérica e à precisão dos resultados numéricos obtidos.

Além das questões levantadas, em abordagens computacionais de TCSA com geometrias complexas, como as apresentadas em Rodrigues et al. (2018), existe uma variação significativa em relação ao tamanho do elemento de malha adotado no duto e o elemento de malha utilizado no solo, acarretando na elevada razão de proporcionalidade entre tais elementos, tornando ainda mais oneroso o processo de geração da malha computacional e dificultando estimativas numéricas de perdas de carga nos dutos.

Embora a literatura clássica de mecânica dos fluidos apresente métodos analíticos capazes de calcular a perda de carga em dutos (BERGMAN et al., 2011; PRITCHARD e MITCHELL, 2015), dependendo da configuração geométrica dos arranjos de TCSA, estes métodos podem esbarrar em limitações, principalmente, devidas à redução da pressão decorrentes de perdas localizadas em partes complexas do domínio.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar a geração da malha computacional para análise térmica e fluidodinâmica na modelagem de TCSA. Neste trabalho, as análises térmica e fluidodinâmica se dão, respectivamente, com as determinações numéricas da temperatura do ar na saída do TCSA e da perda de carga do ar no duto.

2 | METODOLOGIA

A Figura 1 mostra o domínio computacional e a descrição das condições de contorno do modelo empregado neste trabalho para a análise térmica de TCSA.

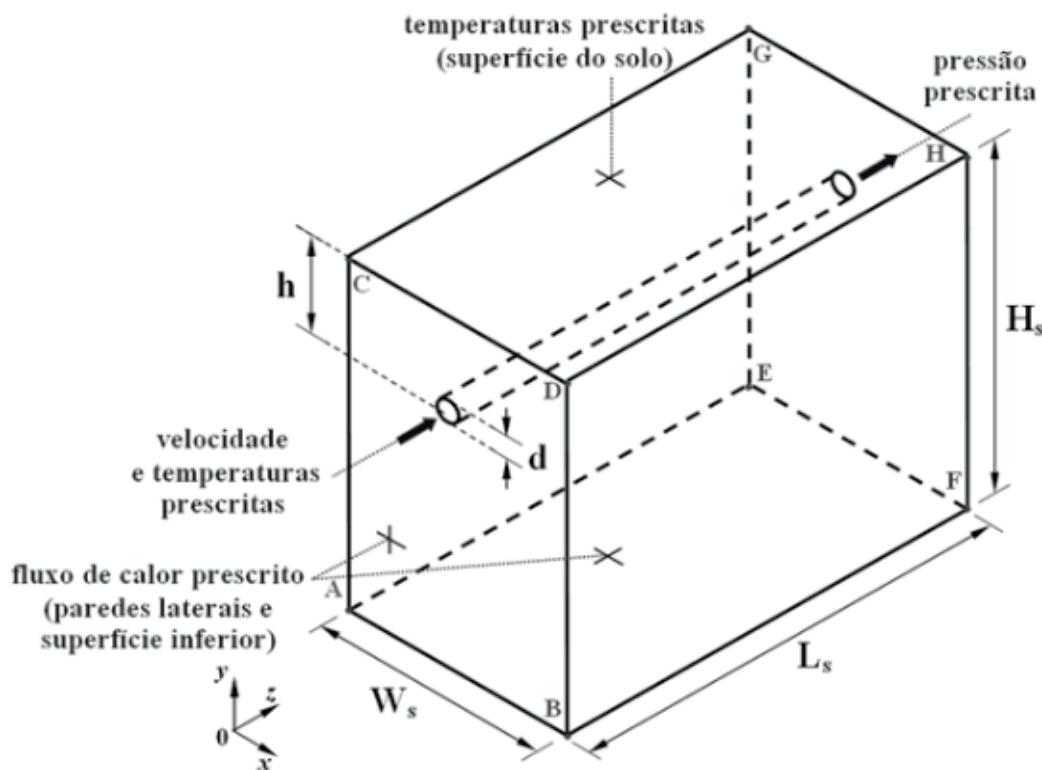


Figura 1. Domínio computacional.

Na Figura 1, $H_s=15$ m e $W_s=10$ m são, respectivamente, a profundidade e largura do solo. $L_s=26$ m corresponde ao comprimento do solo e do duto. Além disso, $d=0,22$ m é o diâmetro do duto adotado e $h=3$ m é a profundidade do duto em relação à superfície do solo, adotada em Brum et al. (2012). Nas paredes laterais e na superfície inferior do solo é imposta a condição de contorno de fluxo de calor prescrito nulo. Como condição de contorno para as temperaturas na superfície do solo e na entrada do duto, para cada instante de tempo t (em s), são prescritas (em K) as respectivas funções:

$$T_s = 291,70 + 6,28 \operatorname{sen}(2 \times 10^{-7}t + 26,24), \quad (1)$$

$$T_e = 296,18 + 6,92 \operatorname{sen}(2 \times 10^{-7}t + 26,42), \quad (2)$$

Tais funções são baseadas nos dados experimentais de Vaz et al. (2011), representando as condições climáticas subtropicais da região sul do Brasil, mais especificamente na cidade de Viamão. Com base na mesma referência, a velocidade do ar na entrada do duto é prescrita em 3,3 m/s. Na saída do duto é imposta condição de contorno de pressão prescrita nula. Na abordagem computacional não foi considerada a espessura da parede do duto (de PVC) no modelo, admitindo-se que o ar escoa por meio de perfurações cilíndricas inseridas diretamente no volume do solo e em contato direto com o solo. Essa simplificação já foi

adotada em trabalhos anteriores (BANSAL et al. 2009; BRUM et al., 2013; RODRIGUES et al., 2015) e não altera significativamente a solução final do problema, viabilizando a geração da malha no domínio computacional.

As propriedades termofísicas do solo e do ar são mostradas na Tabela 1, conforme Rodrigues et al. (2015).

Materiais	Massa específica (kg/m ³)	Condutividade térmica κ (W/m.K)	Calor específico c_p (J/kg.K)	Viscosidade Dinâmica μ (kg/m.s)
Solo	1800	2,1	1,780	-
Ar	1,16	0,0242	1,010	$1,789 \times 10^{-5}$

Tabela 1. Propriedades termofísicas do ar e do solo

2.1 Modelagem Matemática

Para obtenção da distribuição de temperaturas no solo, é utilizada a equação da conservação da energia (BERGMAN et al., 2011; VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007). Para tratar do escoamento do ar no interior do duto assume-se um regime turbulento, escoamento incompressível, transiente, com transferência de calor, governado pelas equações de conservação da massa, quantidade de movimento e energia (BERGMAN et al., 2011; PRITCHARD e MITCHELL, 2015; VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007; WILCOX, 2002). Para abordar a turbulência é aplicado o modelo de tensões de Reynolds (LAUNDER e SPALDING, 1972; WILCOX, 2002).

Por serem amplamente apresentadas na literatura, neste trabalho, tais equações são omitidas. No entanto, podem ser encontradas em Vaz et al. (2011), Brum et al. (2012), Brum et al. (2013) e Rodrigues et al. (2015). O número de Reynolds e o número de Prandtl que caracterizam o escoamento em estudo são, respectivamente, iguais a 46.838,71 e 0,75.

2.2 Modelagem Computacional

No pré-processamento foi empregado o software livre GMSH (GEUZAINÉ e REMACLE, 2009; REMACLE et al., 2010), o qual possibilita a construção das geometrias e a geração das malhas computacionais. Com o software FLUENT, que baseia-se no Método dos Volumes Finitos (PATANKAR, 1980; VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007), foi realizado o processamento e pós-processamento. No pós-processamento também foi utilizada a planilha eletrônica.

Para a realização das simulações numéricas é adotado um passo de tempo de 3.600 s (1 h) em um total de 17.520 passos de tempo. O tempo físico simulado corresponde a dois anos, porém na análise de resultados apenas o segundo ano é considerado, conforme indicado em Rodrigues, Dos Santos e Isoldi (2015). A temperatura de inicialização do modelo computacional é de 291,7 K ou 18,7 °C (ver Eq. (1)), que é a temperatura média representativa do solo na região de estudo (VAZ et al., 2011). As soluções numéricas são consideradas convergidas quando os resíduos para a equação de conservação da massa

e da quantidade de movimento são inferiores a 10^{-3} e para a equação de conservação da energia são inferiores a 10^{-6} , entre duas iterações consecutivas.

No pós-processamento das simulações numéricas, foram extraídas amostras dos resultados de temperaturas a cada 21.600 s (6 h), totalizando 1460 medições. Mais informações sobre a abordagem numérica podem ser encontradas em Rodrigues, Dos Santos e Isoldi (2015).

Os dados experimentais e numéricos de Vaz et al. (2011) foram utilizados para validar e verificar o modelo computacional empregado neste trabalho, que foi desenvolvido em Brum et al. (2012). Mais detalhes sobre a validação e verificação do modelo computacional podem ser encontrados em Rodrigues et al. (2015).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo referem-se à geração de malha com células computacionais na forma de hexaedros e de prismas quadrangulares para avaliar, respectivamente, a temperatura na saída dos dutos de TCSA (análise térmica) e a perda de carga do ar ao longo do mesmo (análise fluidodinâmica).

Na análise térmica, é determinado o potencial térmico PT do TCSA, que é a diferença entre a temperatura na saída dos dutos e a conhecida temperatura na entrada. Através do PT , é possível estimar também a quantidade de calor trocado com o solo (BRUM et al., 2016).

Na análise fluidodinâmica, como o ar na saída do TCSA está à pressão atmosférica, deseja-se obter a pressão na entrada dos dutos para calcular a perda de carga (PC). Isto é, a perda de energia dinâmica devido à fricção das partículas do fluido entre si e com as paredes da tubulação (BERGMAN et al., 2011; PRITCHARD e MITCHELL, 2015). Esse parâmetro operacional é importante, pois ele permite estimar a potência elétrica necessária para forçar o escoamento do ar no interior do TCSA.

Para os critérios apresentados a seguir, será admitida como satisfatória uma diferença relativa DR 1,50 % entre resultados numéricos obtidos após dois refinamentos sucessivos.

3.1 Critério para análise térmica

A Tabela 2 traz a definição do critério de geração da malha no duto e no solo, a quantidade de células, o tempo de processamento, a temperatura do ar na saída do TCSA e a diferença relativa entre os casos avaliados.

Malha	Critério de refinamento		Quantidade de células	Tempo de Processamento (s)	Temperatura do ar na saída do TCSA (°C)	DR (%) $\left \frac{T_j - T_{j+1}}{T_j} \right \cdot 100$
	Duto	Solo				
MH_1	$d/4$	$2d$	88.538	7.740	$T_1 = 25,40$	0,20
MH_2	$d/6$	$4d/3$	266.114	10.980	$T_2 = 25,35$	0,08
MH_3	$d/8$	d	703.922	17.340	$T_3 = 25,33$	-

Tabela 2. Estudo da malha computacional com elementos hexaédricos.

Conforme pode ser verificado na Tabela 2, o critério de geração de malha computacional usando células hexaédricas é satisfeito pela malha MH_1 . Assim, é suficiente que as medidas das arestas nos dutos e no solo sejam, respectivamente, de $d/4$ e $2d$, onde, como já definido anteriormente, d é o diâmetro do duto.

Para fazer uma comparação, a Tabela 3 mostra os resultados do processo de geração de malha com elementos tetraédricos proposto em Rodrigues, Dos Santos e Isoldi (2015).

Malha	Critério de refinamento		Quantidade de células	Tempo de Processamento (s)	Temperatura do ar na saída do TCSA (°C)	DR (%)
	Duto	Solo				
MT_1	$d/3$	$3d$	202.524	15.300	$T_1 = 25,40$	0,20
MT_2	$4d/17$	$36d/17$	458.203	23.760	$T_2 = 25,45$	0,04
MT_3	$5d/26$	$45d/26$	800.908	48.360	$T_3 = 25,46$	-

Tabela 3. Estudo da malha computacional com elementos tetraédricos.

Pelos dados apresentados nas Tabelas 3 e 4, é possível observar que as razões entre o critério de geração de malha no solo e no duto, são 9,0 e 8,0, respectivamente, para células tetraédricas e hexaédricas. Em relação à constituição do elemento de malha (célula computacional), tomando como base as expressões elementares do volume do hexaedro e do tetraedro, a razão entre o volume do elemento hexaédrico e o volume do elemento tetraédrico, no duto, é aproximadamente 7,1; enquanto que a razão entre o volume do elemento hexaédrico e o volume do elemento tetraédrico, no solo, é aproximadamente 2,5. Isso exprime a redução da quantidade de elementos na malha do domínio computacional ao utilizar elementos hexaédricos em comparação com malhas geradas com elementos tetraédricos.

Já em relação à quantidade de elementos gerados no domínio computacional, as malhas MH_1 , MH_2 e MH_3 constituídas com células hexaédricas promovem, respectivamente, sua redução em torno de 56 %, 41 % e 12 % em relação às malhas MT_1 , MT_2 e MT_3 , constituídas com células tetraédricas, gerando assim uma redução média de 36 %.

Por fim, no que se refere ao tempo de processamento da simulação numérica, as malhas MH_1 , MH_2 e MH_3 reduzem, respectivamente, em aproximadamente 49 %, 53 % e 64 % na comparação com as malhas MT_1 , MT_2 e MT_3 , provocando assim uma redução média de 55 %. Dessa forma, a redução da quantidade de elementos de malha aliada à utilização de células hexaédricas também acarreta na redução do tempo de processamento da simulação numérica. Isso pode estar relacionado com a simplicidade dos elementos hexaédricos, no sentido da aplicação do Método de Volumes Finitos pelo FLUENT, ampliando a regularidade do sentido do fluxo que segue o sentido normal à superfície de integração.

3.1 Critério para análise fluidodinâmica

A perda de carga, PC, pode ser avaliada fisicamente através da diferença das pressões do fluido na entrada (p_e) e na saída (p_s) do duto (Pritchard e Mitchell, 2015) :

$$PC = p_e - p_s. \quad (3)$$

A PC pode ser calculada de forma distribuída (em trechos retos) e localizada (em curvas, conexões, etc.). Assim, a contabilização de todas as perdas associadas a componentes localizados, mais as perdas distribuídas da rede de dutos definem o valor total da PC.

As malhas MT_1 e $MH1$, definidas anteriormente, a partir dos seus respectivos critérios de geração para realizar a análise térmica no TCSA, não são suficientemente refinadas para permitir a determinação numérica da perda de carga distribuída no duto reto com DR 1,50 %. Tais malhas não são suficientemente refinadas para descrever os efeitos viscosos do ar no interior do duto considerando as regiões formadas pela camada de superposição, amortecedora e a subcamada viscosa (Launder e Spalding, 1972; Wilcox, 2002; Versteege e Malalasekera, 2007).

Desse modo, a análise fluidodinâmica foi desacoplada da térmica e adotou-se uma simplificação no modelo, considerando como domínio computacional apenas o trecho reto do duto, como ilustrado na Figura 2.

Aproveitou-se também para estudar malhas com células na forma de prismas quadrangulares e os resultados obtidos a partir do teste de independência de malha são apresentados na Tabela 4.

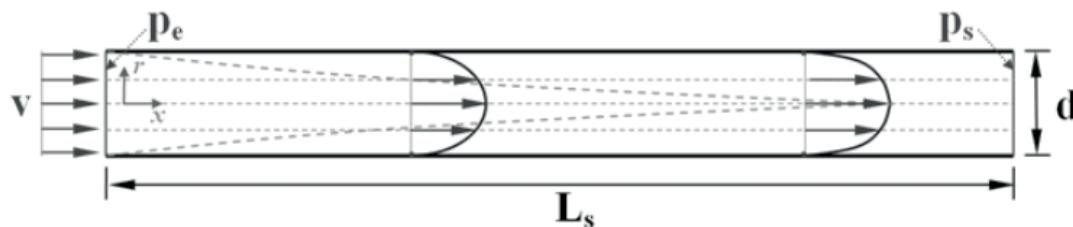


Figura 2. Trecho reto do duto do TCSA.

Malha	Critério de refinamento		Pressão do ar na entrada do duto (Pa)	$\left \frac{T_j - T_{j+1}}{T_j} \right \cdot 100$
	Largura e Altura	Profundidade		
MP_1	$d/12$	$d/3$	$p_1 = 15,62$	0,51
MP_2	$d/14$	$2d/7$	$p_2 = 15,70$	0,45
MP_3	$d/16$	$d/4$	$p_2 = 15,77$	-

Tabela 4. Teste de independência de malha com células na forma de prisma quadrangular para análise fluidodinâmica no duto reto do TCSA.

Como se pode observar na Tabela 4, o critério de geração MP_1 , propiciou a determinação numérica de p_e em aproximadamente 15,62 Pa com DR 1,00%. Além disso, é possível estimar

pe analiticamente através da metodologia clássica de mecânica dos fluidos apresentada, por exemplo, em Pritchard e Mitchell (2015) e omitida aqui pela brevidade do trabalho. Nessa abordagem, obtém-se para p_e um valor aproximado 15,73 Pa. Ou seja, a DR entre os dois resultados é de 0,70 %, corroborando com a adoção da malha MP_1 , para análise fluidodinâmica no duto reto.

Para o estudo da PC localizada, também foi proposta uma simplificação do modelo, considerando apenas uma curva de 90°, como ilustrado na Figura 3. A Tabela 5 mostra o teste de independência de malha com células na forma de prisma quadrangular para este caso.

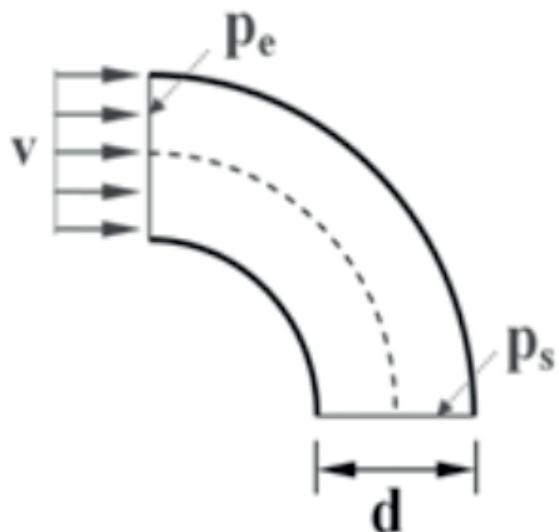


Figura 3. Curva de 90° no TCSA.

Malha	Critério de refinamento		Pressão do ar de entrada no TCSA (Pa)	Diferença relativa (%)
	Largura e Altura	Profundidade		
MC_1	$d/12$	$\pi d/24$	$p_1 = 1,87$	1,06
MC_2	$d/14$	$\pi d/28$	$p_2 = 1,89$	0,53
MC_3	$d/16$	$\pi d/32$	$p_3 = 1,90$	-

Tabela 5. Teste de independência de malha com células na forma de prisma quadrangular para análise numérica fluidodinâmica na curva de 90° do TCSA.

Novamente, também foi calculado p_e analiticamente, pela metodologia clássica de mecânica dos fluidos (PRITCHARD e MITCHELL, 2015), onde o coeficiente de perda de carga localizada considerado foi de $k = 0,3$. Assim, o valor de p_e estimado numericamente com a malha MC_1 , foi de 1,87 Pa e o analítico foi de 1,89 Pa. Isso resulta em uma DR de aproximadamente 1,06 % entre os resultados, verificando o modelo computacional para análise dinâmica na curva de 90° no TCSA.

Finalmente, a proposta de análise fluidodinâmica exige uma malha mais refinada em relação à metodologia de análise térmica em TCSA. Nesse caso, tem-se um problema de análise fluidodinâmica de escoamentos internos em tubulações. Nesse contexto, a

porção de solo pode ser desconsiderada na análise, uma vez que é possível promover um desacoplamento da parte térmica em relação à fluidodinâmica do problema, sem prejuízos à modelagem física do sistema.

Fisicamente, a fim de se obter a solução de um escoamento com convecção forçada, de acordo com Bejan (2004), não há prejuízo em tratar separadamente os efeitos térmicos em relação aos fluidodinâmicos. Entretanto, em casos de convecção natural ou mista os campos fluidodinâmico e térmico são acoplados e essa metodologia não é viável.

4 | CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs, primeiramente, um critério de geração de malha com elementos hexaédricos para análise térmica de TCSA. Assim, foi definido como sendo $d/4$ e $2d$ para as medidas das arestas das células, no duto e no solo, respectivamente, sendo d o diâmetro do duto.

A partir dos resultados apresentados é possível perceber a importância do estudo da malha computacional na modelagem de TCSA, pois isso permitiu uma redução média na quantidade de células computacionais e no tempo de processamento em torno de 36 % e 55 %, respectivamente, mantendo a precisão dos resultados numericamente obtidos em referências anteriores. Os critérios e técnicas propostas favorecem a elaboração de novos projetos constituídos a partir de geometrias complexas na busca dos melhores desempenhos dos TCSA.

Visando também realizar análises fluidodinâmicas e determinar numericamente a perda de carga do ar no TCSA no duto reto, foi proposto um critério de geração de malha com elementos na forma de prisma quadrangular definindo como $d/12$ para as medidas das arestas da altura e largura, e $d/3$ nas arestas do comprimento. Para realizar o estudo fluidodinâmico em uma curva de 90° do TCSA também foi definido um critério construtivo para gerar os elementos de malha na forma de prisma quadrangular, como sendo $d/12$ para as arestas da altura e largura, e $\pi d/24$ para as arestas do comprimento.

AGRADECIMENTOS

E. D. dos Santos, L. A. Isoldi e L. A. O. Rocha agradecem ao CNPq por suas bolsas de Produtividade em Pesquisa. Todos os autores agradecem à FAPERGS pelo suporte financeiro obtido via: Edital 02/2017 - PqG: Processo 17/2551-0001-111-2; Edital 04/2019 – ARD: Processo 19/2551-0001345-0; Edital 05/2019 – PqG: Processo 19/2551-0001964-5.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, K.; AGRAWAL, G.; MISRA, R.; BHARDWAJ, M.; JAMUWA, D. **A Review on Effect of Geometrical, Flow and Soil Properties on the Performance of Earth Air Tunnel Heat Exchanger.** Energy & Buildings, v. 176, p. 120-138, 2018.
- BANSAL, V.; MISRA, R.; AGRAWAL, G.; MATHUR, J. **Performance analysis of earth-pipe air heat exchanger for winter heating.** Energy & Buildings, v. 41, p. 1151-1154, 2009.
- BEJAN, A. **Convection Heat Transfer.** Durham, USA: John Wiley, 2004
- BERGMAN, T.; LAVINE, A.; INCROPERA, F.; DEWITT, D. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer.** Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2011.
- BISONIYA, T.; KUMAR, A.; BAREDAR, P. **Experimental and analytical studies of earth-air heat exchanger (EAHE) systems in India. A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 19, p. 238-246, 2013.
- BRUM, R.; RAMALHO, J.; ROCHA, L.; ISOLDI, L.; DOS SANTOS, E. **Transient models to analyze the influence of air velocity and ducts diameter on the performance of earth-air heat exchangers.** International Journal of Fluid Mechanics Research, v. 43, p. 503-520, 2016.
- BRUM, R.; ROCHA, L.; VAZ, J.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **Development of simplified numerical model for evaluation of the influence of soil-air heat exchanger installation depth over its thermal potential.** International Journal of Advanced Renewable Energy Research, v. 1, p. 505-514, 2012.
- BRUM, R.; VAZ, J.; ROCHA, L.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **A new computational modeling to predict the behavior of earth-air heat exchangers.** Energy and Buildings, v. 64, p. 395-402, 2013.
- FLORIDES, G.; KALOGIROU, S. **Ground heat exchangers: A review of systems, models and applications.** Renewable Energy, v. 32, p. 2461-2478, 2007.
- GEUZAIN, C.; REMACLE, J. **Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities.** International Journal for Numerical Methods in Engineering, v. 79(11), p. 1309-1331, 2009.
- GUPTA, N.; TIWARI, G. **Review of passive heating/cooling systems of buildings.** Energy Science & Engineering, v. 4(5), p. 305-333, 2016.
- LAUNDER, B.; SPALDING, D. **Lectures in Mathematical Models of Turbulence.** London: Academic Press, 1972
- PATANKAR, S. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow.** New York: McGraw-Hill, 1980.
- PERETTI, C.; ZARRELLA, A.; CARLI, M.; ZECCHIN, R. **The design and environmental evaluation of earth-to-air heat exchangers (EAHE): A literature review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 28, p. 107-116, 2013.
- PRITCHARD, P.; MITCHELL, J. **FOX and McDonald's Introduction to fluid mechanics,** Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.
- REMACLE, J.; GEUZAIN, C.; COMPERE, G.; MARCHANDISE, E. **High-quality surface remeshing using harmonic maps.** International Journal for Numerical Methods in Engineering, v. 83 (4), p. 403-425, 2010.
- RODRIGUES, M.; BRUM, R.; VAZ, J.; ROCHA, L.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **Numerical Investigation About the Improvement of the Thermal Potential of an Earth-Air Heat Exchanger (EAHE) Employing the Constructal Design Method.** Renewable Energy, v. 80, p. 538-551, 2015.

RODRIGUES, M.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **Numerical Analysis and Constructal Design of Earth-Air Heat Exchanger - Mathematical Methods for Engineering**. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2015.

RODRIGUES, M.; NUNES, B.; ROCHA, L.; DOS SANTOS, E; ISOLDI, L. **Simulação numérica de trocador de calor solo-ar constituído por formas geométricas complexas**. Revista Cereus, v. 10(2), p. 12-25, 2018.

SOBTI J.; SINGH, S. **Earth-Air Heat Exchanger as a Green Retrofit for Chandigarh - A Critical Review**. Geothermal Energy, 3:14, p. 1-9, 2015

VAZ, J.; SATTLER, M.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **Experimental and Numerical Analysis of an Earth-Air Heat Exchanger**. Energy and Buildings, v. 43, p. 2476-2482, 2011.

VAZ, J.; SATTLER, M.; BRUM, R.; DOS SANTOS, E.; ISOLDI, L. **An experimental study on the use of earth-Air heat exchangers (EAHE)**. Energy and Buildings, v. 72, p. 122-131, 2014.

VERSTEEG, H.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**, London: Pearson Education, 2007.

WILCOX, D. **Turbulence Modeling For CFD**, California: DCW Industries, 2002.

AS ONDAS ELETROMAGNÉTICAS E APLICAÇÃO NA TRANSMISSÃO NA CAMADA DA IONOSFERA

Data de aceite: 24/06/2020

José Augusto dos Santos Cardoso
<http://lattes.cnpq.br/4878996043755919>

Wendel Correa dos Santos
<http://lattes.cnpq.br/5865781318163840>

José Francisco da Silva Costa
<http://lattes.cnpq.br/9492719731740641>

Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
<http://lattes.cnpq.br/3507474637884699>

Sebastião Gomes Silva
<http://lattes.cnpq.br/9572985229927350>

Manuel de Jesus dos Santos Costa
<http://lattes.cnpq.br/7579240913305272>

Alessandre Sampaio-Silva
<http://lattes.cnpq.br/6658707023651853>

RESUMO: O artigo procura fazer uma abordagem trazendo como tema as ondas eletromagnéticas e transmissão na camada da ionosfera, e analisa a importância dessas ondas eletromagnéticas nas aplicações de ondas de rádio que se propagam na camada da ionosfera e como colidem com elétrons livres para realizar a transmissão acontece por utilização de satélite. Realiza um estudo em relação o contexto matemático, expondo as bases das equações de Maxwell com base na teoria dos tensores com aplicações na camada da ionosfera para compreender a interação dos elétrons com a onda eletromagnética buscando

entender o formalismo matemático por meio de equações que interpretam o deslocamento eletrônico após a interação com a onda eletromagnética.

PALAVRAS-CHAVE: Ondas eletromagnéticas, camadas atmosféricas, interação eletrônica, deslocamento.

ELECTROMAGNETIC WAVES AND IONOSPHERE LAYER TRANSMISSION APPLICATION

ABSTRACT: The article seeks to approach the theme of electromagnetic waves and transmission in the ionosphere layer, and analyzes the importance of these electromagnetic waves in the applications of radio waves that propagate in the ionosphere layer and how they collide with free electrons to carry out the transmission using satellite. Performs a study in relation to the mathematical context, exposing the bases of Maxwell's equations based on the theory of tensors with applications in the ionosphere layer to understand the interaction of electrons with the electromagnetic wave seeking to understand mathematical formalism through equations that interpret electronic displacement after interaction with the electromagnetic wave.

KEYWORDS: Electromagnetic waves, atmospheric layers, electronic interaction and displacement.

1 | INTRODUÇÃO

O presente trabalho propõe desenvolver um estudo das camadas da atmosfera para explicar como ocorrem as transmissões de ondas eletromagnéticas através dela, um desenvolvimento matemático das equações de Maxwell para obtenção de expressões que possibilitem descrever o comportamento dessas ondas bem como as possíveis transmissões para aparelho. Dentro deste contexto histórico é possível perceber que o domínio das ondas eletromagnéticas foi o grande estopim para a criação de armas bélicas, como: os radares utilizados durante a primeira e segunda Guerra Mundial para evitar ataques surpresas (MERÇON, 2004).

Deve-se salientar que ainda no século XIX, em 1892, os cientistas alemães Juluis Elster e Hans Geitel inventaram a célula fotoelétrica, ampliando os estudos de Smith. Constantin Perskyi apresentou, em 1900, ao Congresso Internacional de Eletricidade de Paris uma tese que descrevia o funcionamento de um equipamento com base nas propriedades fotocondutoras do selênio, transmitindo imagens à distância. O título daquele trabalho era “Televisão”, palavra que criou a partir da reunião de dois termos o primeiro tele, que pode ser traduzido do grego por longe, e o segundo videre, que em latim significa visão (SQUIRRA, 1995).

Em fevereiro de 1928, John Baird realizou a primeira transmissão de televisão transatlântica, ligando a estação inglesa de Coulsdon à de Hartsdale, nos Estados Unidos. Foi Baird que foi o pioneiro a realizar experiências com a televisão em cores, a partir da exploração das imagens com luz vermelha, verde e azul, princípios que regem a televisão colorida até hoje. A comissão Federal de Comunicações Norte-Americana, federal Communications (FCC), autorizou em julho de 1941 o funcionamento de duas primeiras estações de TV em preto-e-branco nos Estados Unidos (SIQUEIRA, 2008). Assim sendo, o trabalho procura abordar como objetivo geral analisar a importância das ondas eletromagnéticas nas aplicações de ondas de rádio que se propagam na camada da ionosfera.

2 | ASPECTO HISTÓRICO NA DESCOBERTA DAS ONDAS ELETROMAGNÉTICAS E APLICAÇÕES

No decorrer da História foram inúmeras descobertas realizadas e que trouxeram uma riqueza incalculável para o homem, empenhando ainda mais o desenvolvimento científico. Uma grande contribuição para com a civilização foi a descoberta das ondas eletromagnéticas descritas e desenvolvidas com base nas equações de Maxwell. Pesquisadores importantes no ramo da Ciência, como o holandês Christian Huyngens que estudou o fenômeno da difração. Também se deve frisar o inglês Michel Faraday, que durante suas pesquisas sobre o eletromagnetismo, criou uma das quatro equações básicas do eletromagnetismo. Apesar de a História mostrar que Michel Faraday apresentava bem pouco conhecimento matemático, ele conseguiu com base em experimentos, constatar a variação do fluxo magnético que

acontecia devido ao movimento relativo de um imã.

Avanços no campo industrial, onde as ondas estão relacionadas com o uso e desenvolvimento das indústrias automotivas e de indústrias de aeronaves, como aviões-caças que as utilizam para detectar aviões invasores, dos submarinos que utilizam a mesma tecnologia e por último, na siderúrgica para a verificação de fissuras em peças, silos e recipientes de armazenamento (MERÇON, 2004).

Incidência da luz para a espectroscopia Raman e infravermelho, onde este último foi descoberto por Herschel quando estudou a temperatura das cores da dispersão da luz, onde a dispersão dessa luz em espectros de cores foi um artigo publicado pelo físico Isac Newton, que interpretou este efeito quando comprou um prisma numa feira de material óptico através do qual observou este fenômeno da dispersão da luz (HALLIDAY, 2011). Além dos avanços associados a esses estudos, outro grande avanço na sociedade corresponde ao surgimento da televisão onde tiveram várias contribuições, principalmente do cientista sueco Jakob Berzellus, que em 1817, observou a fotossensibilidade do selênio ao ser exposto à luz (RUÍZ, 1971). O alemão Paul Nipkow, em 1884, patenteou uma proposta de transmissão de imagens à distância, fato que lhe concedeu o crédito de “fundador da técnica de TV” (RUÍZ, 1971).

No ano de 1945, existiam nove estações de televisão autorizadas naquele país, sendo que seis já estavam em funcionamento. No Brasil foi inaugurada em 1952, na cidade de São Paulo, a primeira estação de TV em preto-e-branco. O Brasil adotou o mesmo padrão de TV em preto-e-branco já existente nos Estados Unidos (padrão M) (SIQUEIRA, 2008).

No ano de 1954, foi definida a versão final do sistema norte-americano de TV em cores, sistema *National Television System Committee* (NTSC). Inicialmente, as transmissões de TV colorida norte-americanas apresentavam problemas de fidelidade das cores. Sendo assim, os países europeus criaram novos sistemas para resolver o problema. Na França, surgiu o sistema *Sequencial Couleur Avec Mémoire* (Secam), e na Alemanha, foi criado o sistema *Phase Alternation Line* (PAL). Em 1974, o Brasil adotou o sistema PAL (Phase Alternation Line) de TV em cores, porém compatível com o sistema de TV preto-e-branco já existente (padrão M). Em 1998, surgiram as primeiras transmissões de TV digital terrestre (propagação pelo ar). Os Estados Unidos adotaram o sistema *Advanced Television Systems Committee* (ATSC) e os europeus, o sistema *Digital Video Broadcasting-Terrestrial* (DVBT) (FOSTER, 1974).

No Japão foi criado o sistema *Integrated System Digital Broadcasting-Terrestrial* (ISDB-T), que somente entrou em operação comercial a partir de 2003. Em 1998, foi realizado convênio entre a Universidade Presbiteriana Mackenzie, a Associação Brasileira de Emissoras de Rádio e Televisão (Abert) e a Sociedade de Engenharia de Televisão (Set), como o objetivo de testar os três sistemas de TV digital: ATSC, DVB-T e ISDB-T. Os resultados dos testes foram encaminhados a Agencia Nacional de Telecomunicações (ANATEL) para servir de subsídio para uma futura decisão do governo brasileiro sobre o sistema de TV digital a ser adotado no Brasil. Porém recentemente, em 2003, foi realizado novo convênio entre a Universidade Presbiteriana Mackenzie, a Abert e a Set, com o objetivo de analisar a

evolução dos três sistemas de TV digital (FOSTER, 1974).

Através de tantos pesquisadores envolvidos em estudos e na criação da televisão, não se pode indicar um único cientista responsável pela invenção dela, pois muitas foram às contribuições feitas por vários estudiosos. Cada nova descoberta se utilizava dos conhecimentos anteriores já disponíveis que vieram somando para sua construção. Arbwhnett, em 1906, desenvolveu o sistema de visão à distância (televisão) através dos raios catódicos e da exploração mecânica de espelhos. Boris Rosing, na Rússia, também desenvolveu uma técnica semelhante. Assim sendo, os anos de pesquisas foram decisivos para alcançar o objetivo crucial de obter informações a partir de um aparelho capaz de proporcionar à sociedade acontecimentos do país (SQUIRRA, 1995).

3 | AS EQUAÇÕES DE MAXWELL E AS ONDAS ELETROMAGNÉTICAS

As equações de Maxwell são um grupo de quatro equações, assim chamadas em honra de James Clerk Maxwell, que descreve o comportamento dos campos elétricos e magnético, bem como suas interações com a matéria. As quatro equações de Maxwell expressam, respectivamente, como cargas elétricas produzem campo elétrico (Lei de Gauss), a ausência experimental de cargas magnéticas, como corrente elétrica que produz campo magnético (Lei de Ampère), e como variações de campo magnético produzem campos elétricos (Lei da indução de Faraday). Maxwell mostrou que as quatro equações com sua correção, predizem ondas de campo magnéticos e elétricos oscilantes que viajam através do espaço vazio na velocidade que poderia ser predita de simples experiências elétricas usando os dados disponíveis na época, Maxwell obteve a velocidade de 300.000 km/s, aproximadamente. As expressões dadas a seguir ilustram as quatro importantes equações de Maxwell:

$$(1) \quad \nabla \cdot D = \rho$$

$$(2) \quad \nabla \cdot B = 0$$

$$(3) \quad \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}$$

$$(4) \quad \nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t}$$

A equação (1) mostra que a divergência de um campo de deslocamento, determinada a densidade de carga volumétrica de uma dada distribuição. A equação (2) até o presente momento mostra que o menor sistema magnético que a natureza oferece é de um dipolo magnético. Isto é, ainda não se provou a existência de monopólos magnéticos na natureza, em outras palavras é impossível separar os polos sul e norte de um imã. As equações (3) e (4), representada pela lei de Faraday e a lei generalizada de Ampére, esclarecem que rotacionais de campos elétrico e magnético, que prevê a existência de corrente elétrica que geram esses campos. No entanto, não preveem a existência de correntes magnéticas que

poderiam gerar campos elétricos (MACHADO, 2002).

Muitos estudos desenvolvidos com base nas equações de Maxwell convergem para a existência de ondas eletromagnética, assim sendo, através dos estudos sobre o eletromagnetismo realizado na universidade de Kiel na Alemanha, Hertz consegue pela primeira vez provar experimentalmente a existência das ondas eletromagnética. Uma onda eletromagnética é formada por campos elétricos e magnéticos. Esses campos oscilam em direções perpendiculares um ao outro e a direção da propagação da onda em referência é perpendicular aos campos elétricos e magnéticos desta onda. Todas as ondas possuem algumas características como: velocidade, frequência, período, comprimento de onda e amplitude. A frequência indica o número de oscilações da onda em um determinado intervalo de tempo; Período é o tempo decorrido para determinada oscilação da onda; Amplitude corresponde o valor máximo da oscilação de determinada onda, tanto positivo como negativo e comprimento de onda representa a distância mínima em que um ciclo da onda se repete.

Outro fato de fundamental relevância é que as ondas eletromagnéticas são constituídas por campos elétrico e magnético que se propagam perpendicularmente, não necessitando de um meio material para a propagação. Os meios onde viajam as ondas eletromagnéticas oferecem uma relevante influência à velocidade com que a onda pode mover-se, se for a espaço livre, deslocam-se aproximadamente a 300.000.000 metros por segundo, em outras substâncias esse deslocamento pode ser muito menor. Para a propagação num meio que não seja o espaço livre, a velocidade dessa onda depende do índice de refração do meio considerado. Matematicamente, esse índice de refração pode ser dado de acordo com a seguinte razão adimensional:

$$(5) \quad n = \frac{c}{v}$$

As ondas eletromagnéticas são capazes de transpor diversos obstáculos físicos tais como gases, líquidos e sólidos dependendo de sua frequência. É graças a elas que funcionam o rádio e a televisão. As estações de rádio e televisão possuem transmissores e antenas que enviam sinais para todas as direções. Por sua vez, os televisores e rádios possuem receptores e antena, que ao captá-las, tem o movimento vibratório de seus elétrons alterados para a mesma frequência. O sinal eletromagnético é de modulado pelo receptor possibilitando ao homem o acesso àquela informação, o som e/ou a imagem (Figura 1).

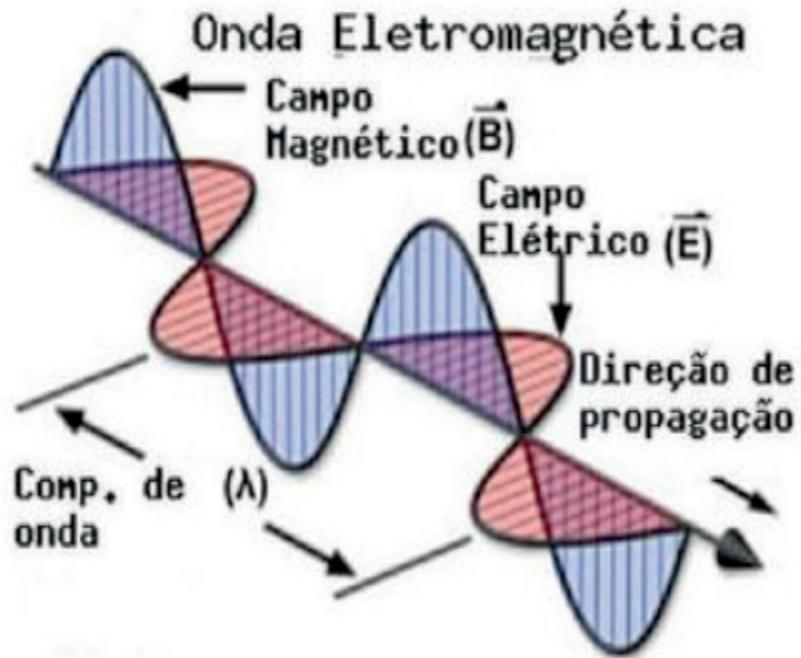


Figura 1. Ao contrário das ondas mecânicas, as ondas eletromagnéticas não necessitam de um meio material para se propagarem, pois, o campo elétrico e magnético pode ser estabelecido na ausência de material. Sendo assim, a radiação eletromagnética pode se propagar no espaço vazio. <http://blog.clickgratis.com.br/>

Assim, a partir deste contexto histórico muitas pesquisas possibilitaram a abertura de um novo horizonte para as telecomunicações.

Na era da informação, as ondas eletromagnéticas constituem um bem valioso (embora invisível), assim como a terra é um recurso natural essencial para os agricultores. Todos os equipamentos sem fio, dos celulares aos controles remotos de televisão, mandam seus sinais em determinada faixa de frequência localizada dentro do espectro das ondas eletromagnéticas. O mesmo não é infinito e nem se chegou ao limite de seu uso. O avanço de sua utilização vem sendo intenso a partir do século XX. O ritmo deve aumentar ainda mais agora com a ampliação do uso de novas tecnologias de conexão sem fio como o do Wireless Fidelity (wi-fi) e do Bluetooth. A energia do campo eletromagnético viaja pelo espaço em forma de ondas, conforme provou em 1888 Heinrich Hertz, e essas ondas se acomodam e ocupam um lugar determinado no espectro de frequências (RIBEIRO, 2004).

A faixa de maior interesse comercial, ao longo do espectro, é a frequência situada entre 9 quilohertz (kHz ou 1.000 hertz) e 400 gigahertz (GHz ou 1 bilhão de hertz). No Brasil, essa faixa é administrada pela Agencia Nacional de Telecomunicações (ANATEL). As faixas mais valiosas são as ondas de frequências mais baixas e de maior comprimento (longas), capazes de viajar longas distâncias e ainda atravessar objetos sólidos, como as paredes dos edifícios. Elas são utilizadas pela televisão aberta e pelo rádio. A tecnologia já conseguiu tornar o espectro mais eficiente, mediante a compactação das informações, e uma faixa de frequência, para conduzir os sinais de vídeo de um canal de televisão, pode agora ser utilizado por dez canais, muitas vezes nas duas direções, origem da televisão interativa (RIBEIRO, 2004).

As ondas de 1 megahertz MHz completam 1 milhão de ciclos em 1 segundo. As inovações determinam uma intensificação do loteamento do espectro. Esses são alguns dos destaques das inovações: transmissão de rádio transatlântica, em 1901; televisão, em 1925; televisões em cores, 1928; forno micro-ondas, 1947; primeiro satélite de comunicações (TELSTAR), em 1962; celular no Brasil, em 1990; avanço do wi-fi e do Bluetooth, em 2001.

3.1 A equação da onda eletromagnética

As equações dos campos elétricos e magnéticos:

Considere a lei de Faraday:

$$(6) \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Tomando o rotacional da expressão (5), obtém-se que:

$$(7) \quad \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\nabla \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$(8) \quad \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B})$$

Deve-se mostrar que:

$$(9) \quad \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} = -\vec{\nabla}^2 \vec{E}$$

Pela análise tensorial, pode-se definir o rotacional de um vetor como sendo dado pela seguinte expressão:

$$(10) \quad \nabla \times \vec{A} = \epsilon_{ijk} \partial_j A_k$$

Para,

$$(11) \quad \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla \times \vec{D} = \epsilon_{ijk} \partial_j (D)_k$$

Logo,

$$(12) \quad (D)_k = (\nabla \times \vec{E}) = \epsilon_{krs} \partial_r E_s$$

Levando (11) em (10), obtém-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \epsilon_{ijk} \epsilon_{krs} \partial_j (\partial_r E_s)$$

Considerando a notação:

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{krs} = (\partial_{rs}^{ij} - \partial_{sr}^{ij})$$

Tem-se:

$$\begin{aligned}
 \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= (\partial_{rs}^{ij} - \partial_{sr}^{ij}) \\
 \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \partial_{rs}^{ij} \partial_j (\partial_r E_s) - \partial_{sr}^{ij} \partial_j (\partial_r E_s) \\
 \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \partial_j (\partial_i E_j) - \partial_j (\partial_j E_i) \\
 \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \partial_j (\partial_i E_j) - \nabla^2_j \vec{E}_i \\
 \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) &= \partial_i (\partial_j E_j) - \nabla^2_j \vec{E}_i
 \end{aligned} \tag{13}$$

De acordo com o produto escalar na forma tensorial, onde $\partial_j E_j = \nabla \cdot \vec{E}$. Considerando (12) na forma vetorial, tem-se que:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \tag{14}$$

Tomando lei de Gauss na forma pontual, isto é: $\nabla \cdot \vec{D} = \rho$ e sendo $D = \epsilon \vec{E}$

$$\nabla \cdot \epsilon \vec{E} = \rho \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) &= \rho \\
 \nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon}
 \end{aligned} \tag{16}$$

Levando (16) em (14), tem-se:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla \left(\frac{\rho}{\epsilon} \right) - \nabla^2 \vec{E} \tag{17}$$

Supondo que ρ seja constante, vem que $\nabla \left(\frac{\rho}{\epsilon} \right) = 0$, logo:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla^2 \vec{E} \tag{18}$$

Considerando agora a expressão (8), vem:

$$(19) \quad -\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B})$$

Tomando a equação de Maxwell:

$$(20) \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

Como $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$

$$\nabla \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \mu_0$$

Sendo

$$(21) \quad \begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} \\ \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mu_0 \vec{E}) \\ \nabla \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J} \epsilon_0 + \mu_0 \vec{E} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

Levando em (21) em (20), vem que:

$$\begin{aligned} -\nabla^2 \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \vec{J} \epsilon_0 + \mu_0 \vec{E} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right] \\ -\nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \end{aligned}$$

Considerando que taxa de densidade de corrente com o tempo é nula, vem que:

$$(22) \quad \begin{aligned} -\nabla^2 \vec{E} &= -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{E} &= \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \end{aligned}$$

Que representa a equação da onda para um campo elétrico um meio onde \vec{J} e $\vec{\rho}$ são constantes, de um modo análogo, obtém-se para o campo magnético:

$$(23) \quad \nabla^2 \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}$$

Mostrar-se-á ao longo desse trabalho que uma onda eletromagnética propaga-se no espaço em campo \vec{E} e \vec{B} perpendicularmente. Logo, se \vec{E} propaga-se com uma componente y , \vec{B} propaga-se ao longo do eixo z . Levando as equações de onda do campo elétrico e magnético, tem-se:

$$(24) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{E}_y = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}_y$$

e

$$(25) \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{B}_z = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{B}_z$$

Considerando na equação (24) a expressão:

$$(26) \quad \vec{E}(y, t) = \vec{E}_x e^{-i\omega t}$$

E substituindo na equação de onda do campo elétrico tem-se:

$$(27) \quad \begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\vec{E}_x e^{-i\omega t}] &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t^2} [\vec{E}_y e^{-i\omega t}] \\ e^{-i\omega t} \frac{d^2 \vec{E}_y}{dx^2} - \mu_0 \epsilon_0 \vec{E}_y (i^2 \omega^2) e^{-i\omega t} &= 0 \\ e^{-i\omega t} \frac{d^2 \vec{E}_y}{dx^2} + \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \vec{E}_y &= 0 \end{aligned}$$

Demonstrando a velocidade da onda eletromagnética com $\frac{1}{c} = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$, logo:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{E}_y + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_y &= 0 \\
 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{E}_y + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{E}_y &= 0 \\
 \lambda^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 &= 0 \\
 \lambda^2 &= -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \\
 (28) \quad \lambda^2 &= \pm i \frac{\omega}{c}
 \end{aligned}$$

Chamando $\frac{\omega}{c} = k$, tem-se que:

$$\lambda_1 = ik$$

$$\lambda_2 = -ik$$

ou

$$\lambda = \pm ik$$

Sendo a solução da equação de (26) dado por:

$$(29) \quad \vec{E}_y = \vec{E}_{yo} e^{\pm i k x}$$

Como a equação do campo elétrico de uma onda que se propaga com frequência ω é dada por:

$$\begin{aligned}
 \vec{E}_y &= \vec{E}_y e^{-\omega t} \\
 \vec{E}_y &= \vec{E}_{yo} e^{\pm i k x} e^{-i \omega t} \\
 (30) \quad \vec{E}_y &= \vec{E}_{yo} e^{\pm i(kx - \omega t)}
 \end{aligned}$$

Sendo a equação de Euler dado por $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, logo para o $\theta = kx - \omega t$
Tem-se que:

$$(31) \quad e^{\pm i(kx - \omega t)} = \cos(kx - \omega t) \pm i \sin(kx - \omega t)$$

Considerando somente a parte imaginária para descrever o comportamento da propagação da onda associado ao campo elétrico, tem-se:

$$(32) \quad \vec{E}_y = \vec{E}_{y_0} \operatorname{sen}(kx - \omega t)$$

3.2 Propagação de ondas eletromagnéticas nas camadas da atmosfera

A atmosfera é constituída de cinco camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. O ar se torna mais rarefeito quanto mais distante da superfície terrestre, é por isso que os alpinistas normalmente levam oxigênio com eles quando escalam montanhas. A troposfera é a única camada em que os seres vivos podem respirar normalmente (GOODY, 1975).

A propagação é uma forma de transmissão de energia, e essa transmissão de energia possui algumas formas específicas, que de acordo com a altitude dos caminhos os quais as ondas se propagam podem ser classificados em ondas de rádio, Ionosféricas, Troposferas e Terrestres. As ondas Ionosféricas também chamadas de Espaciais ou Refletidas que é a parte da irradiação total que está dirigida à Ionosfera. Estas ondas ionosféricas podem ou não voltar para a terra pelos efeitos da refração e da reflexão dependendo das condições que na prática são variáveis (RIBEIRO, 2004).

As ondas Troposferas é a parte da irradiação total que sofre refração e reflexão de regiões onde existem mudanças bruscas de dielétrico situadas na Troposfera, como por exemplo, os limites de massas de ar de diferentes temperaturas e conteúdo de umidade. As ondas Terrestres são a parte da irradiação total que são afetadas pela presença da terra e pelas características da formação do seu relevo. A onda terrestre possui dois componentes, onda de superfície que é guiada pela terra, e a onda de espaço (que não deve ser confundida com a onda ionosférica). A onda de espaço é resultante da onda direta e da onda refletida no solo (RIBEIRO, 2004).

3.3 Camada da ionosfera

A ionosfera fica acima de 80 km de altitude, composta por moléculas ionizadas, isto é, carregadas eletricamente, é nesta camada que as ondas de raio são refletidas de volta para a terra (Figura 2). Na ionosfera ocorrem alguns fenômenos, como por exemplo, a aurora polar, que é visível nas regiões polares e a desintegração dos meteoros provenientes do espaço, é o que nós observamos como estrelas cadentes. Essa é a camada mais importante para as propagações de ondas de rádio. Uma onda de rádio, ao ser emitido por uma antena, se decompõe em duas partes: uma que se propaga próximo à superfície e outra pelo espaço (TOLENTINO, 1975).

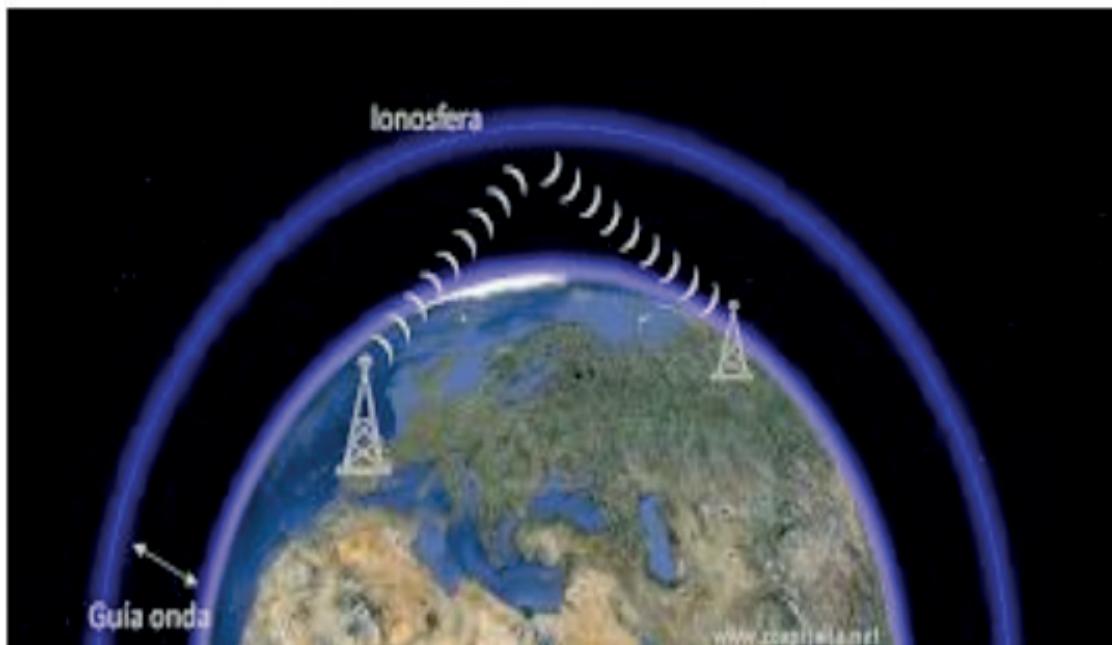


Figura 2. Emissão de ondas de rádio na camada da Ionosfera. Fonte: <http://ecojatai.blogspot.com.br/>

No plasma ionosférico encontra-se condutividade iônica e permissividade eletromagnética o que faz se comporta em alguns momentos como condutores elétricos e em outro como condutor sintonizado em determinadas frequências podendo refletir praticamente sem perdas de determinados comprimentos de ondas e inutilizam outros de frequências diferentes através da absorção. Se não houvesse a ionosfera, a parte da onda de rádio que se propaga pelo espaço não seria refletida para a terra, impossibilitando as comunicações radiotelegráficas. Como esta camada é ionizada devido ao grande bombardeio de partículas provenientes do Sol, a intensidade da radiação ionizante varia com a posição solar e isso afeta significativamente o poder refletor da ionosfera (TOLENTINO, 1975).

A ionização é o processo no qual os elétrons, que são carregados negativamente, são removidos (ou anexados) de átomos livres. São estes íons que fornecem o nome a ionosfera, mas são muito mais leves e livres elétrons em mutação que são importantes em termos de propagação de onda de rádio de alta frequência (HF: 3 à 20 MHz). Geralmente, quanto maior o número de elétrons, mais altas frequências pode ser usado (TOLENTINO, 1975). Durante o dia podem existir quatro regiões presentes e que influenciam diretamente nos meios de comunicação, chamadas (Figura 3):

Camada D: Esta camada é a mais próxima da troposfera que varia entre 20 e 80Km, tem ionização muito baixa e sua ionização procede do sol, acontece durante o dia onde o sol tem suas maiores irradiações de energia sobre a superfície da terra, durante a noite esta camada não tem utilidade prática.

Camada E: Acima de 80Km até 140Km permite devolver as ondas eletromagnéticas até uma distância de 2.000Km do ponto de origem. Esta camada tem influência nos efeitos práticos para condução de ondas médias, e seu melhor efeito com máxima propagação é durante o dia, mas não sofre anulação total durante a noite.

Camada F: A camada F tem altitude média entre 200 e 400 Km, as camadas D e E

quase desaparecem durante a noite. Durante as horas de sol a Camada **F** se subdivide em outras duas camadas que são a camada **F1** e **F2**. A **F1** se move entre 140 e 250 Km durante o dia e se eleva durante a noite.

Esta camada fica ionizada por mais tempo que as outras camadas permanecendo ionizada durante a noite, já de forma menos densa. Devido grande ionização durante o dia essa camada refrata altas frequências já durante a noite permite as passagem dessas frequências e refrata frequências abaixo dos 10MHz de volta a terra.

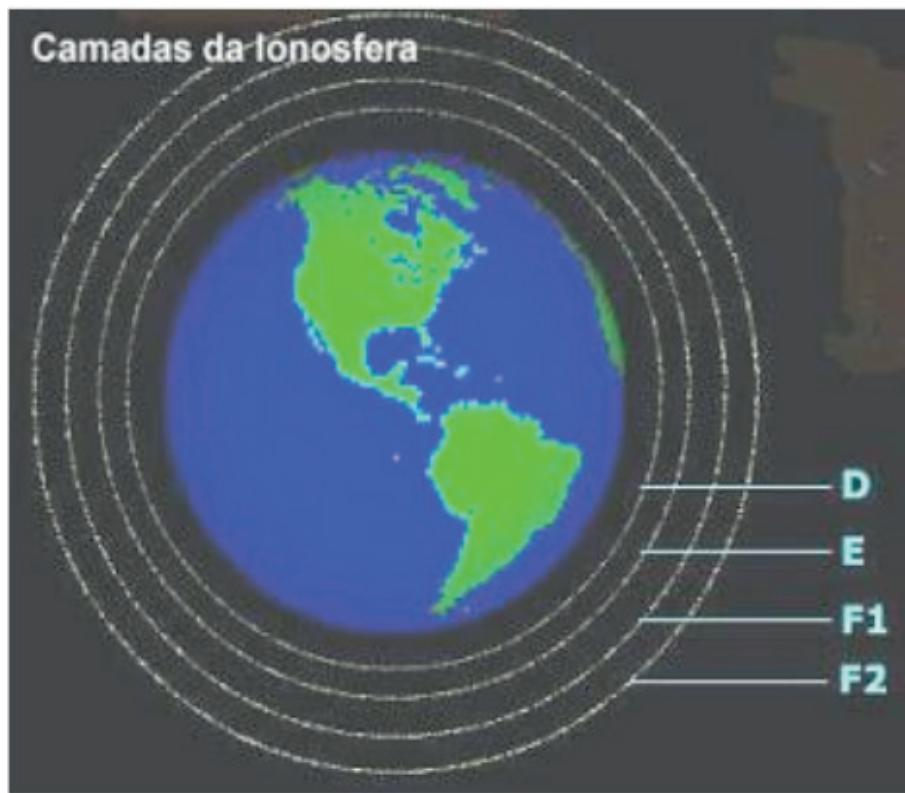


Figura 3. Distribuição das camadas D, E e F. Verifica-se pela figura que a camada D é a mais próxima da troposfera, sendo responsável pela ionização muito baixa. Fonte: <https://www.google.com.br>

Durante o dia, a “Espirádica **E**”, são algumas vezes observadas na região **E**, e em algumas determinadas durante o ciclo solar a região **F1**, e assim, se juntarem para formar a região **F**. À noite, as regiões **D**, **E** e **F1** se tornam muito vazias de elétrons livres, deixando apenas a região **F2** disponível para comunicações, entretanto não é raro ocorrer a região Espirádica **E** durante a noite. Apenas a **E**, **F1** e Espirádica **E** quando presentes, e a região **F2** refratam ondas de alta frequência (HF). A região **D** também é importante, porque apesar de não refratar ondas de rádio, ela absorve ou atenua. A região **F2** é a mais importante para a propagação das ondas de rádio HF devido: Estar presente 24 horas do dia; Sua alta altitude permite os mais longos caminhos de comunicação; Geralmente refratam as mais altas frequências na faixa HF (TOLENTINO, 1975).

O tempo de vida dos elétrons é maior na região **F2** o qual é uma razão porque estar presente à noite. Tempos típicos de vida de elétrons nas regiões **E**, **F1** e **F2** são 20 segundos, 1 minuto e 20 minutos, respectivamente. Para que a emissão de onda possa refletir na ionosfera, é necessário que esta tenha certo valor de densidade eletrônica. Esta densidade

cresce da camada **D** à camada **F**, passando pela camada **E**. O intervalo de tempo de retorno do eco fornece a altura do ponto de reflexão e o comprimento de onda utilizada permite obter a densidade eletrônica que reina nesse ponto. Se esta experiência for repetida diversas vezes, utilizando-se vários comprimentos de ondas, será possível deduzir a variação de densidade eletrônica com a altitude, o que vai fornecer o que se chama de perfil ionosférico (Figura 4) (GOODY, 1975).

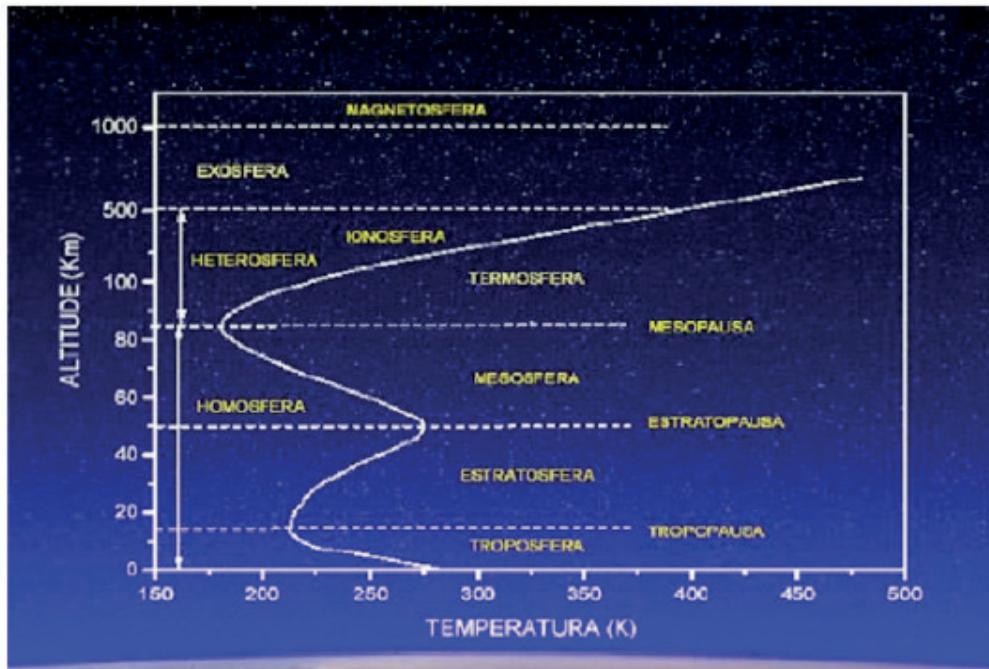


Figura 4. Camadas da atmosfera terrestre localizadas entre 0 e 1000 km de altitude. As diversas camadas são divididas de acordo com o seu perfil de temperatura. Fonte: http://www.univap.br/dialogo_informativo.

O tamanho de onda é inversamente proporcional à densidade eletrônica necessária para a reflexão. Pode-se chegar então a um comprimento de onda mínimo ou limite que possa ser refletido em função da densidade eletrônica da camada. Se não respeitado esse mínimo, estas ondas atravessam a ionosfera não sendo mais aproveitadas pela telecomunicação terrestres. A ionização, porém depende das estações do ano, da hora e da posição do Sol. Embora a alta atmosfera receba radiação constantemente, o grau de ionização não aumenta indefinidamente, isto se deve porque a esta ionização se opõe a força de atração eletrostática entre íons e elétrons (GOODY, 1975).

As ondas curtas se refletem nas camadas superiores onde à densidade eletrônica é maior (**F1** e **F2**). As ondas longas ou quilométricas se refletem na camada **D**, mais inferior. As ondas utilizadas na propagação ionosférica variam de 10 a 100 m. para ondas de comprimento inferior a 10 m não ocorre reflexão, por insuficiência de densidade eletrônica da camada e para ondas de comprimento superior a 100 m também não ocorre, pelo fato dessas ondas serem absorvidas pela ionosfera (GOODY, 1975).

3.3.1 Propriedades das Ondas Ionosféricas

Exceto para distâncias curtas, quase todas as comunicações entre radioamadores em frequências inferiores a 30MHz se opera com ondas espaciais. Este tipo de onda ao serem emitidas pelas antenas viaja para cima no sentido oposto à superfície terrestre, num ângulo tal que ela se perderia no espaço se não fosse seu curso formar curvatura que faz com que ela retorne a terra novamente. A ocorrência dessa curvatura é provocada pela ionosfera, que é uma região situada na atmosfera superior, numa altitude ao redor de 100Km , onde existem íons e elétrons livres com quantidades suficientes para aumentar a velocidade com que as ondas de rádio viajam. A ionosfera está formada por várias camadas com diferentes densidades de ionização localizadas em diferentes altitudes. Cada camada tem uma região central de ionização relativamente densa, à medida que se distânciaria tanto para cima ou para baixo desta região a camada fica menos densa.

3.3.2 Interações das ondas de rádios com os elétrons da ionosfera.

Seja $-e$ a carga e m a massa do elétron, respectivamente, inicialmente em repouso na origem do sistema, e que a partir do instante em que ele possa a interagir com a onda eletromagnética que cujo campo elétrico é:

$$(33) \quad E(t) = E_0 \operatorname{sen}(\omega t + \theta_0)$$

Ao ser atingido por esse campo, o elétron experimenta uma força dada por:

$$(34) \quad F(t) = -eE(t)$$

Substituindo a equação (60) em (61), torna-se:

$$(35) \quad F(t) = -eE_0 \operatorname{sen}(\omega t + \theta_0)$$

Usando a equação

$$(36) \quad m \cdot \frac{dv}{dt} = F(t)$$

Tem-se que:

$$dv = \frac{F(t)}{m} dt$$

$$v - v_0 = \int_0^t \frac{F(t)}{m} dt$$

Como a força varia com o tempo, não pode ser retirada do integrando. Logo:

$$(37) \quad v = v_0 + \int_0^t \frac{F(t)}{m} dt$$

$$v = v_0 - \frac{eE_0}{m} \int_0^t \sin(\omega t + \theta_0) dt$$

$$v = v_0 - \frac{eE_0}{\omega m} \cdot \left[-\cos(\omega t + \theta_0) + \cos \theta_0 \right]$$

$$v = v_0 - \frac{eE_0}{\omega m} \cos \theta_0 + \frac{eE_0}{\omega m} \cos(\omega t + \theta_0)$$

Como para $t=0$, $v_0 = 0$, Tem-se que:

$$(38) \quad v = -\frac{eE_0}{m\omega} \cos \theta + \frac{eE_0}{m\omega} \cos(\omega t + \theta_0)$$

Que apresenta a velocidade do elétron para $t > 0$

Para a posição assumida pelo elétron a cada tempo t , tem-se que:

$$(39) \quad dx = v dt$$

$$\int_0^x dx = \int_0^t \left[-\frac{eE_0}{m\omega} \cos \theta_0 + \frac{eE_0}{m\omega} \cos(\omega t + \theta_0) \right] dt$$

$$x = -\frac{teE_0}{m\omega} \cos \theta_0 + \int_0^t \frac{eE_0}{m\omega} \cos(\omega t + \theta_0) dt$$

$$(40) \quad x = -\frac{teE_0}{m\omega} \cos \theta + \frac{eE_0}{m\omega^2} \sin(\theta_0) + \frac{eE_0}{m\omega^2} \sin(\omega t + \theta_0)$$

Os dois primeiros termos indicam que os elétrons estão à deriva, movimentando-se com velocidade uniforme e que esta velocidade é função que depende somente das condições iniciais. Já o ultimo termo, indica que se tem um movimento oscilatório superposto ao movimento de deriva do elétron. A frequência da oscilação ω do elétron é independente das condições iniciais e é a mesma frequência de oscilação do campo elétrico da onda de

rádio incidente. A ideia central é investigar como tais oscilações coerentes dos elétrons livres podem modificar a propagação. Características das ondas eletromagnéticas incidentes. O campo elétrico da fonte oscilante é dado por:

$$(41) \quad E(t) = E_0 \operatorname{sen}(\omega t + \theta_0)$$

Para essa parte oscilante, o elétron se desloca obedecendo à expressão:

$$(42) \quad x = \frac{eE_0}{m\omega^2} E(t)$$

Essa parte oscilante do deslocamento do elétron faz surgir um momento de dipolo elétrico p dado por:

$$(43) \quad p = -ex$$

$$(44) \quad \vec{P} = -\frac{e^2}{m\omega^2} E_0 \operatorname{sen}(\omega t + \theta_0)$$

Sendo dado por:

$$E(t) = E_0 \operatorname{sen}(\omega t + \theta_0)$$

O que fica equivalente a:

$$(45) \quad \vec{p} = -\frac{e^2}{m\omega^2} \vec{E}(t)$$

Cada elétron do gás irá experimentar um campo elétrico externamente aplicado e um campo interno causado pelos momentos de dipolo induzidos dos outros elétrons. Mas desde que a densidade N de elétrons na ionosfera é muito baixa, a segunda contribuição pode negligenciada, e a polarização macroscópica P é:

$$(46) \quad \vec{P} = NP = -\frac{Ne^2}{m\omega^2} \vec{E}(t)$$

O índice de refração n do gás de elétrons nos dirá o que ocorrerá com as ondas de rádio viajando através da ionosfera. O índice de refração n de um meio é:

$$(47) \quad n = \frac{c}{v}$$

Onde c e v velocidade da luz no vácuo e no meio respectivamente, e elas ainda podem ser expressas como:

$$(48) \quad c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad \text{e} \quad v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

Onde ϵ_0 e ϵ são as permissividades elétricas do vácuo e do meio respectivamente, enquanto μ_0 e μ são as permeabilidades magnéticas do vácuo e do meio respectivamente, $\mu_0/\mu \approx 1$, portanto podemos escrever:

$$(49) \quad n = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{k}$$

Onde a constante k é chamada de permissividade relativa e está relacionada ao campo elétrico \vec{E} e a polarização \vec{P} , e ao vetor deslocamento elétrico \vec{D} pela relação:

$$(50) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$(51) \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} = k \epsilon_0 \vec{E}$$

A partir da qual temos:

$$(52) \quad k = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\vec{P}}{\vec{E}} \right)$$

A qual usando a equação (73) pode ser escrita como:

$$(53) \quad k = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2$$

Onde ω_p é a frequência de plasma definida como:

$$(54) \quad \omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m \epsilon_0}}$$

Portanto, o índice de refração pode ser escrito como:

(55)

$$n = \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}$$

Da expressão acima vemos que $\omega = \omega_p$, k e n tornam-se zeros. Quando ω é menor que ω_p , k é negativo e o índice de refração n torna-se imaginário puro. Agora estamos prontos para discutir o que irá ocorrer com as ondas de rádio viajando pela ionosfera:

- Para n real e $0 < n < 1$, ou equivalente $\omega > \omega_p$. De acordo com a Lei de Snell:

(56)

$$n_1 \operatorname{sen} \theta_i = n_2 \operatorname{sen} \theta_r$$

Uma onda de rádio deverá ter sua trajetória refratada da normal quando ela atingir a ionosfera. O ângulo de refração θ_r torna-se 90° quando o $\operatorname{sen} \theta_i = n$. Para ângulos de incidência θ_i maiores do que este, a onda é totalmente refletida. De fato, as bordas da ionosfera não são abruptas, mas a reflexão deverá ocorrer para todos os ângulos de incidência dado por:

(57)

$$\operatorname{sen} \theta_i \geq n_{\min}$$

Onde n_{\min} é o índice de refração mínimo da ionosfera, ocorrer na altura que a densidade de elétrons é máxima. Pode-se ver que as ondas com maiores frequências, o índice de refração n da ionosfera é aproximadamente da ordem da unidade, e as ondas são refratadas suavemente a partir da normal. Em baixas frequências n é menor e as ondas são refletidas de volta para a superfície da Terra. E ainda em baixas frequências, n é menor que $\operatorname{sen} \theta_i$, no fundo da ionosfera, e as ondas são totalmente refletidas.

- Se $(\omega > \omega_p)$, não haverá um fluxo líquido de energia e não há absorção de energia pela ionosfera. Devido a estes fenômenos podemos concluir que a onda é completamente refletida pela ionosfera, para qualquer ângulo de incidência (Figura 5).

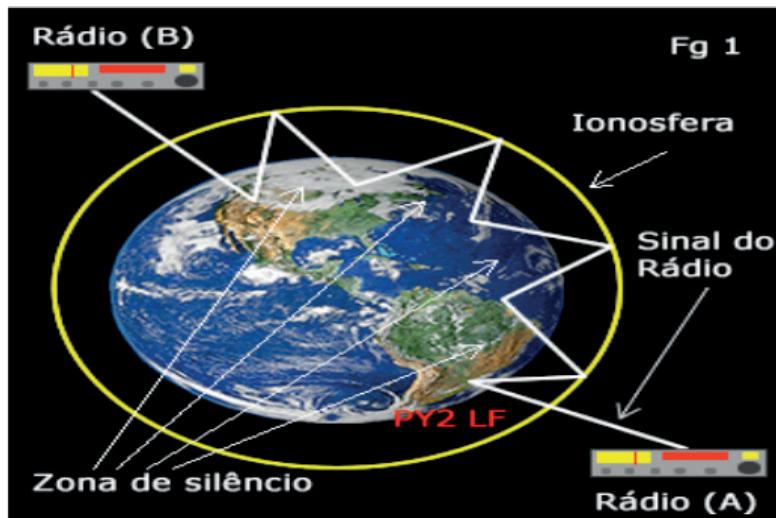


Figura 5. Para um valor de índice de refração n considerado imaginário, a onda não sofre refração da camada de ionosfera. Fonte: <http://www.pxclubepiracicaba.com>

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ondas de rádio estão em constante interação com a atmosfera terrestre e contribuem para estudos e descobertas a respeito das interações que ocorrem entre os elétrons presente na ionosfera com as ondas de rádio que se propagam. Mas muitas dessas interações sofrem interferência que pode prejudicar a propagação das ondas de rádio. Para compreender como acontecem as interações recorrem-se as equações de Maxwell para melhor descrever os deslocamentos de elétrons ao longo da ionosfera o que resultou em importantes interpretações para saber como aconteceram aquelas interações na camada da ionosfera.

As equações de Maxwell se tornou a base para mostrar algumas aplicações de relevância fundamental para a compreensão de como as ondas eletromagnéticas se interagiram com os elétrons presentes na camada da ionosfera. Outro fato que levou a atenção neste artigo é fato de que o deslocamento dos elétrons após a interação com a onda eletromagnética, dependeu de três termos onde todos são funções do campo elétrico externo e onde apenas o último termo foi periódico. Foi possível com base naquela equação mostrar como os elétrons descrevem as trajetórias na camada da ionosfera após a interação com a onda eletromagnética aplicada.

REFERENCIAS

MERÇON, F.; QUADRAT, S.V. **A Radioatividade e a História do Tempo Presente**. Química Nova na Escola, n. 19, p. 27-30, 2004.

HALLIDAY, D. 1916 - **Fundamentos de Física**. Volume 3: eletromagnetismo/ Halliday, Resnick, Jearl Walker; tradução e revisão técnica Ronaldo S. de B. – [Reimpr.]. – Rio de Janeiro: LTC, 2011.

RUÍZ, A. A. (1971). **El mundo de la television. Madri**: Guadarrama.

SQUIRRA, S. C. M. (1995). **Aprender telejornalismo: produção e técnica**. 1^a. Reimpressão. São Paulo: Brasiliense.

SIQUEIRA, E. **Para Compreender o Mundo Digital**. São Paulo: Globo, 2008.

Foster. I, “**Designing and building parallel programs: Concepts and tools for parallel software engineering**”, Addison Wesley, 1994.

MACHADO. K. D. Teoria do eletromagnetismo. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2002, V.2

RIBEIRO. J. A. J, **Propagação das ondas eletromagnéticas** – Princípios e aplicações. 1^a edição, Editora Érica, 2004.

GOODY, R. M.; WALKER, J. C. G. **Atmosferas Planetárias**. Editora Edgar Blucher, (1975).

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C.; SILVA, R. R. **O azul do planeta**. Um Retrato da Atmosfera. Editora Edgar Blucher, (1975).

DECIFRANDO O ARCO-ÍRIS E O EFEITO GLÓRIA: UMA ABORDAGEM UTILIZANDO SISTEMAS DINÂMICOS

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 06/03/2020

Janaína Dias da Silva

Escola de Artes, Ciências e Humanidades da
Universidade de São Paulo,
São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/6655193769169425>

Alberto Tufaile

Escola de Artes, Ciências e Humanidades da
Universidade de São Paulo,
São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/0074061092302125>

RESUMO: Este artigo refere-se ao desenvolvimento de dois sistemas ópticos para estudar e reproduzir algumas características de dois fenômenos atmosféricos: O Arco-íris e o Efeito Glória, a fim de explorar e explicar as propriedades da óptica geométrica e de onda em cada caso, para serem utilizados no ensino de estudantes em nível médio. Para tanto, propusemos experimentações práticas de visualização, sendo o fenômeno do arco-íris relacionado com a incidência de um feixe de luz monocromática sobre um cilindro, e o efeito glória relacionado com o fenômeno de interferência, elucidado por um filme fino. Analisamos os resultados obtidos em acordo com os cálculos físico-matemáticos de

aproximação com os fenômenos atmosféricos.

PALAVRAS-CHAVE: Estudo do arco-íris, efeito glória, física óptica, cástica, interferência ondulatória.

**UNVEILING THE RAINBOW AND THE
GLORY EFFECT: AN APPROACH USING
DYNAMICAL SYSTEMS**

ABSTRACT: This article refers to the development of two optical systems to study and reproduce some characteristics of two atmospheric phenomena: The Rainbow and the Glory Effect, in order to explore and explain the properties of geometric and wave optics in each case, for be used in teaching high school students. For this we proposed practical visualization experiments, the rainbow phenomenon being related to the incidence of a monochromatic light beam on a cylinder, and the glory effect related to the interference phenomenon, elucidated by a thin film. We analyzed the results obtained in according to the physical-mathematical calculations of approximation with atmospheric phenomena.

KEYWORDS: rainbow study, glory effect, optical physics, caustic, wave interference.

1 | INTRODUÇÃO

O arco-íris que durante milênios despertou a curiosidade e apreciação de pessoas no mundo todo, é envolto hoje no consenso de que sua causa não é mais do que um fenômeno físico de separação da luz solar na atmosfera, apesar disso, explicações simples e coerentes não são encontradas de modo facilitado, por isso, pesquisamos sobre o comportamento da luz na umidade presente na atmosfera, correlacionando com o experimento de um feixe de luz monocromática (laser) incidente em um cilindro. Uma das principais características do arco-íris é que o processo de separação de cores (dispersão) que vemos está baseado no fato de que o arco-íris é uma cáustica, ou seja, para cada cor, os raios luminosos separados por difração se localizam em ângulos bem definidos. Nesta cáustica ocorre um processo de sobreposição dos raios luminosos semelhantes a uma “dobra”. Este trabalho visa a pesquisa exploratória no processo de “dobra” da luz em um sistema experimental análogo.

Diferente do fenômeno observado no arco-íris, o efeito glória é bastante conhecido por seus halos concêntricos que são vislumbrados ao redor da sombra do observador. No final do século XIX, o físico escocês Charles T.R Wilson ao se propor a reproduzir em experimento a atmosfera para estudo do efeito Glória desenvolveu a Câmara de nuvens, através dela foi-se possível detectar partículas de raios cósmicos com uma estrutura simples, consistindo em uma câmara com vapor de água em seu interior, que ao ser bombardeada com partículas oriundas de raios x ou gama, ionizam o vapor que será condensado.

Ao se visualizar a condensação, é possível reconhecer a passagem de partículas subatômicas. Apesar da notória contribuição científica de Wilson para a detecção de partículas que lhe rendeu um nobel em 1927, a experiência falhou na contribuição para a exploração do fenômeno que ainda hoje proporciona desacordos. De acordo com Nussenzveig (2012), o efeito glória envolve o conceito de tunelamento clássico, podendo ser simulado através de um dispositivo óptico que permite a observação de ondas luminosas de superfície. Através dele podemos reproduzir um sistema análogo ao fenômeno, onde é possível observar padrões de interferência característicos do processo de sobreposição de ondas eletromagnéticas.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado através de pesquisa bibliográfica sobre o comportamento óptico da luz, concomitantemente com experiências que simulam o comportamento da luz no fenômeno do arco-íris e do efeito glória, em função de obter correlação dos dados obtidos experimentalmente com os dados encontrados na literatura. As equações e dados levantados foram equiparados ao levantamento bibliográficos a respeito das cáusticas enquanto cúspides ópticas, promovendo a experimentação física através de aparato que se encontra no laboratório de matéria mole da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo.

Estudou-se a refração e reflexão múltipla em cilindro para a compreensão do

comportamento dos raios no fenômeno do arco-íris, distinguindo os diferentes raios de classe provenientes das reflexões internas. Obtendo-se a compreensão dos raios de classe, foi-se analisado o raio denominado “raio de classe 2”, que antecede o arco-íris primário, originado no raio denominado de “raio de classe 3”, bem como as condições necessárias para sua formação em função do parâmetro de impacto.

Em acordo com a metodologia empregada no estudo do fenômeno do arco-íris, a pesquisa sobre o fenômeno glória ocorreu concomitante com levantamento bibliográfico e simulação em laboratório. O padrão de interferência encontrado na película de sabão foi relacionado com a diferença de sua tensão superficial.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para reproduzir as reflexões e refrações observadas no estudo do comportamento da luz no fenômeno do arco-íris, elaborou-se um experimento em acordo com o levantamento bibliográfico (NUSSENZVEIG, 1977) do comportamento da luz geométrica na gota. O raio que originou o arco-íris primário foi o raio de classe 3, em função de ser o primeiro a ser refratado para a região exterior a gota após ter ocorrido reflexão interna, isto é, uma “dobra” na luz incidente, uma cástica de cúspide (Figura 1).

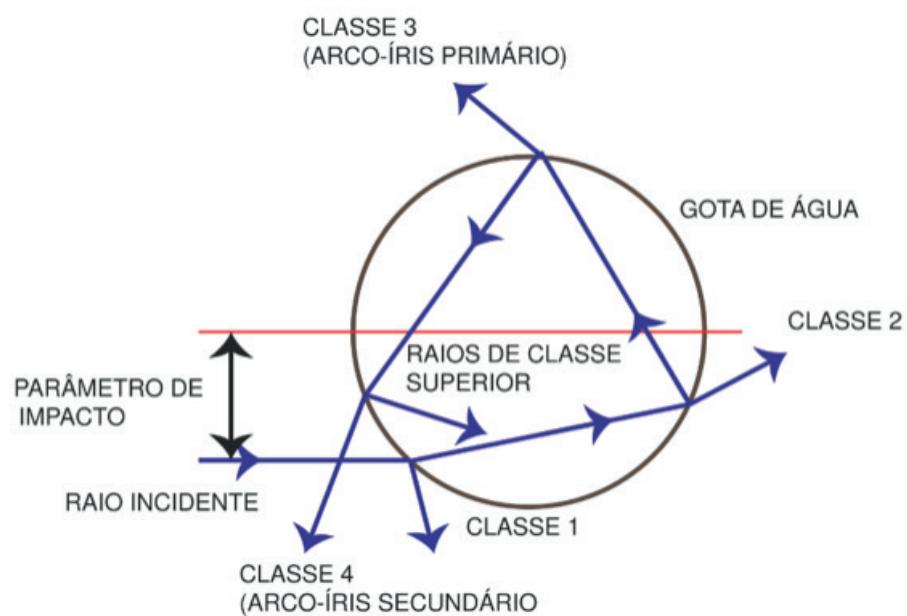


Figura 1. Ilustração da geometria do Arco-íris na gota de água. Fonte: Autoria própria.

Através do experimento realizado (Figura 2), pude-se estabelecer correlação dos raios observados e suas respectivas ordens, ponderando sobre suas trajetórias individualmente. Para tanto, incidiu-se um feixe monocromático (laser) em um cilindro de 1mm e índice de refração de cerca de 1,5, a projeção da imagem foi observada em uma tela composta por uma folha de papel A4.

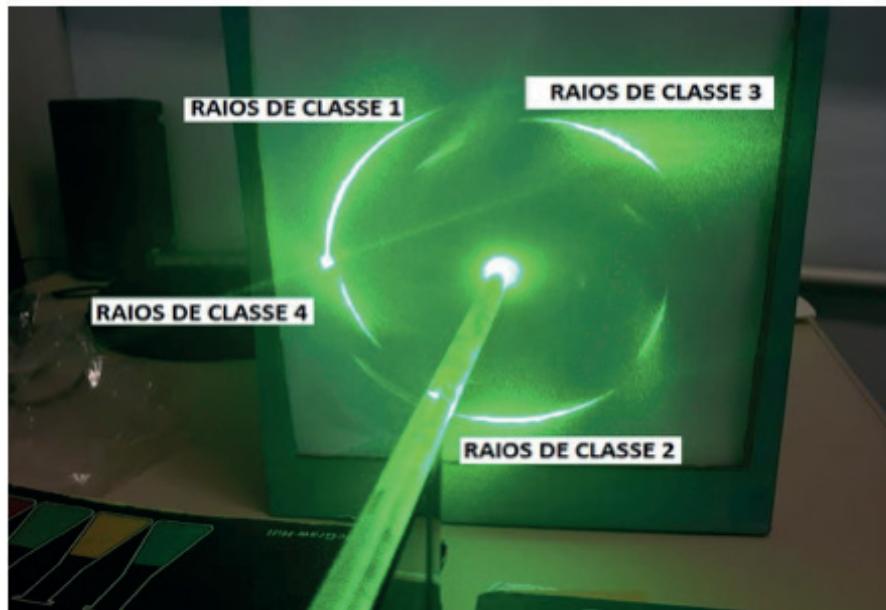


Figura 2. Fotografia do experimento realizado com o cilindro. Fonte: Autoria própria.

O raio de classe 3 que originou o Arco-íris é encontrado na literatura com o nome de *raio cartesiano*, isto é, o raio que possui o parâmetro de impacto de $7/8$ do raio da gota, medido do centro da gota ao raio incidente (ver Figura 1). Este raio possui o menor desvio de ângulo de entrada e saída em relação aos demais raios que atingem a gota.

Para a representação do raio cartesiano, propôs-se uma experimentação com o auxílio de materiais simples (Figura 3).



Figura 3. Fotografia do experimento realizado para observação do raio cartesiano. Fonte: Autoria própria.

O menor desvio foi obtido movimentando-se o feixe de luz, variando-se o seu parâmetro de impacto, onde verificou-se que, o raio refletido internamente que foi refratado se deslocou em função do raio incidente, alterando sua trajetória em sentido contrário, conforme ilustrado na Figura 4.

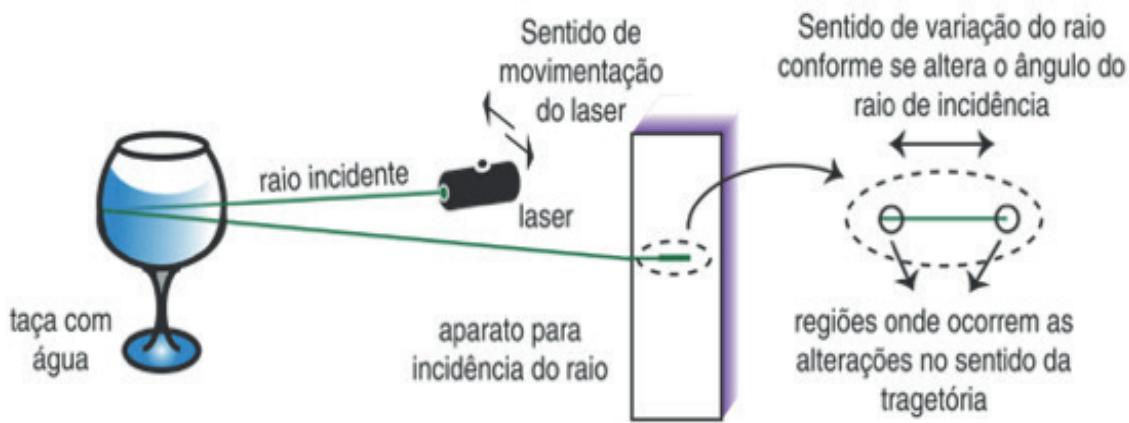


Figura 4. Ilustração do Experimento realizado para observação do raio cartesiano. Fonte: Autoria própria.

Através da variação do ângulo θ (ângulo de saída do raio da gota) em função do parâmetro de impacto h , obteremos o raio cartesiano $\frac{dr}{di}$. Assim, o raio cartesiano é dado pela relação: $\cos i = \sqrt{\frac{1}{3} - (n^2 - 1)}$.

As propriedades matemáticas da cáustica do arco-íris estão associadas com a teoria de catástrofe (TUFAILE e TUFAILE, 2019), sendo o arco-íris uma catástrofe de cúspide como está demonstrado na Figura 5. A função cúbica é responsável pela formação da cáustica, sendo esta a região em que é possível observar uma dobra na frente de onda, oriunda do raio cartesiano (Figura 6).

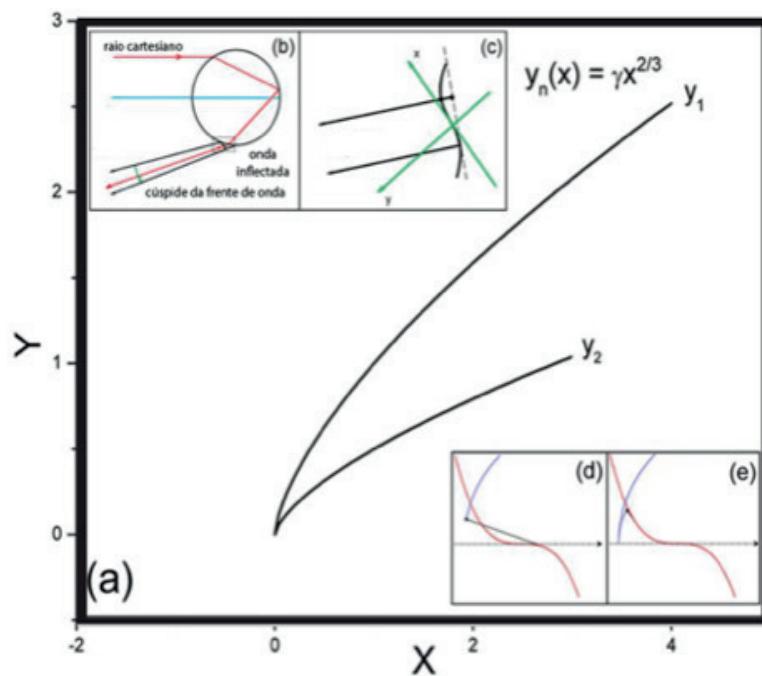


Figura 5. Representação da função cúbica e a cáustica de cúspide. Legenda: a) imagem dos raios projetados pela gota; b) diagrama de catástrofes na gota; c) dobra dos raios luminosos da gota; d) e e) formação de involuta utilizando uma função cúbica.

Fonte: TUFAILE, A.; TUFAILE, A. SILVA, J. Optical elements based in dynamical systems. 2019 in Washington, DC.

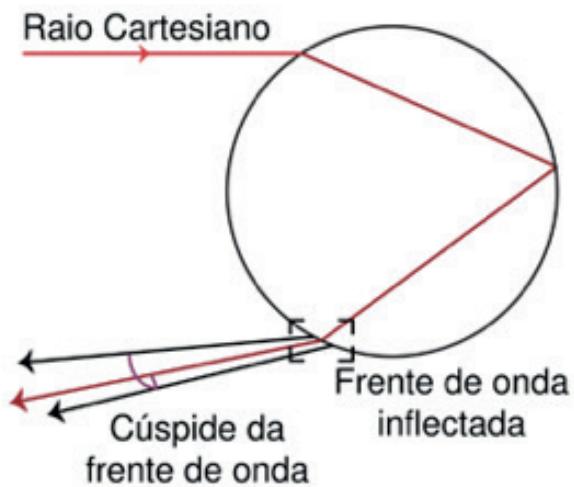


Figura 6. Representação da frente de onda inflectada. Fonte: TUFAILE, A.; TUFAILE, A. SILVA, J. Optical elements based in dynamical systems. 2019 in Washington, DC.

A experimentação proporcionou ainda, a visualização da medida de abertura do ângulo da cáustica diferente da observada no arco-íris (Figura 7).

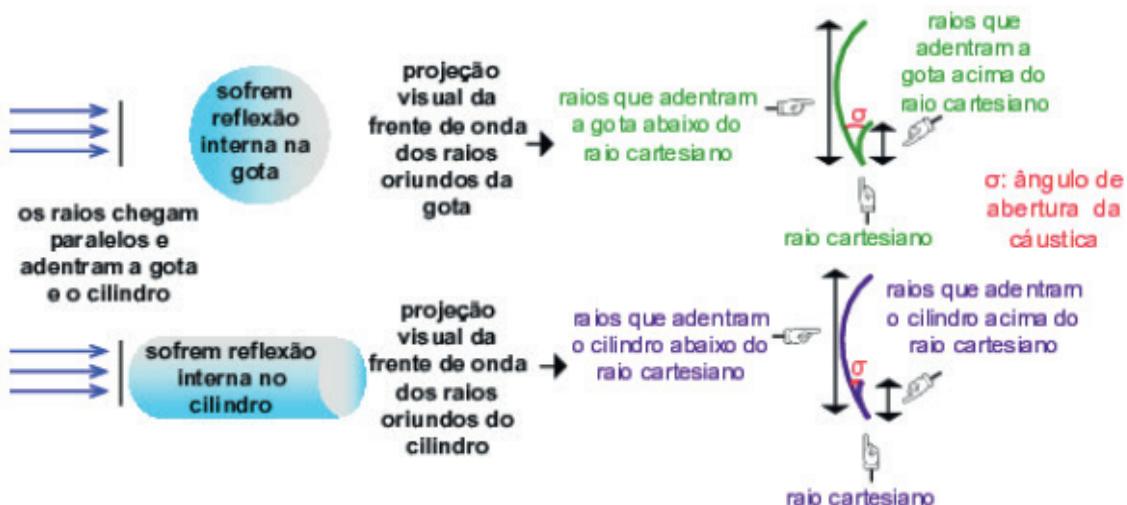


Figura 7. Esquematização da cáustica formada na gota e no cilindro. Fonte: Autoria própria.

A Figura 8 refere-se a um registro fotográfico de cáusticas observadas no experimento com cilindro, sendo o aparato utilizado para a realização, o mesmo ilustrado na Figura 4.

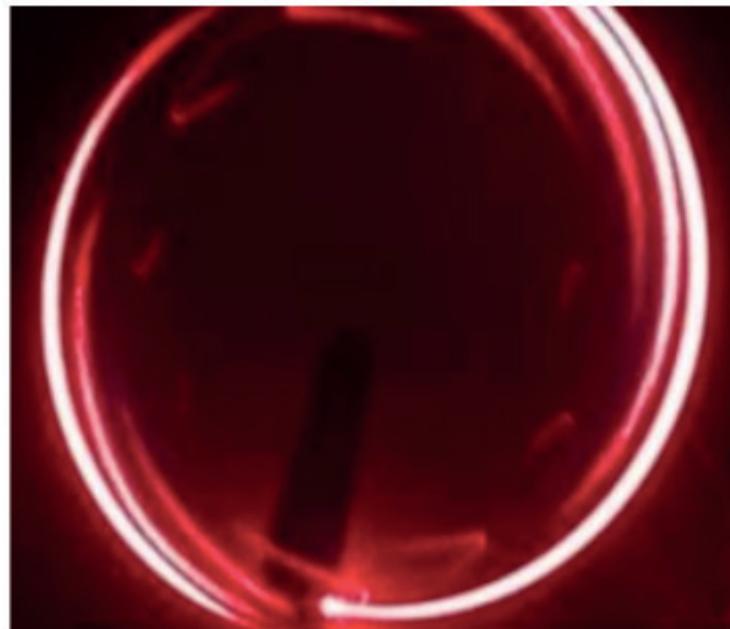


Figura 8. Fotografia de cúspides. Fonte: Autoria própria.

Durante o registro da Figura 8, foi possível observar o fenômeno de interferência da sobreposição de ondas em uma cáustica, assunto que será discutido a seguir para o próximo experimento. O fenômeno foi registrado em fotografia (Figura 9).



Figura 9. Fotografia de interferência em sobreposição de ondas. Fonte: Autoria própria.

Diferente do fenômeno do arco-íris, o efeito Glória não pode ser elucidado através de teorias de reflexão e refração, uma vez em que o fenômeno presente nos Glórias é resultado de interferências eletromagnéticas, e para isso, é necessário analisar a luz enquanto onda eletromagnética. Isto é, a criação de um campo elétrico e um campo magnético, perpendiculares ao seu sentido de propagação (Figura 10).

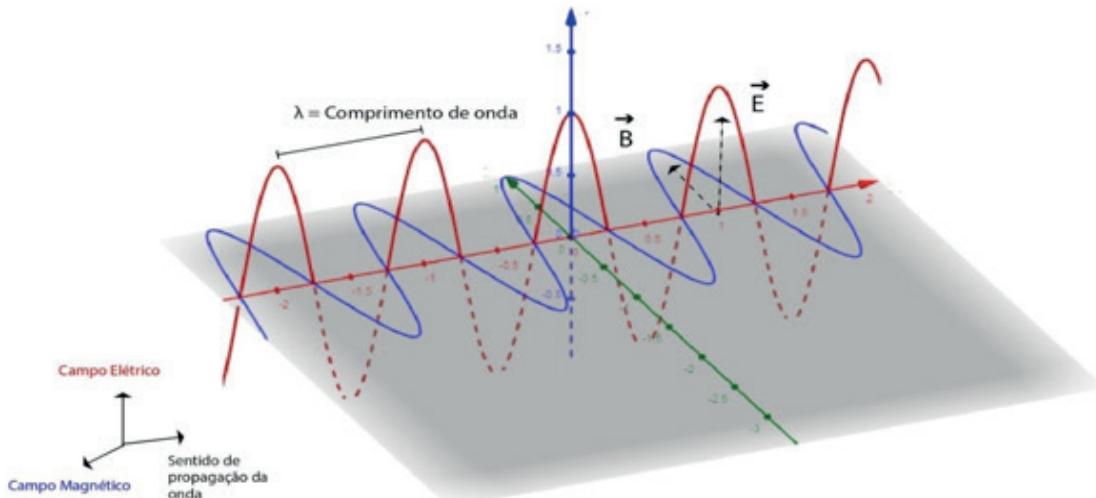


Figura 10. Ondas eletromagnéticas. Fonte: Autoria própria.

O comportamento ondulatório da luz produz um padrão de interferência denominado de “franjas de interferência”. As franjas são compostas por regiões escuras e claras que se alternam, em razão da diferença de fase entre os comprimentos de onda. Quando há a superposição de duas ondas em fase idêntica, será produzida uma onda de mesma frequência com o dobro da amplitude, responsável pela área brilhante das franjas. Quando as ondas se encontram em situação intermediária, fora de fase, haverá um cancelamento parcial. Caso estejam fora de fase com a diferença de meio comprimento de onda, irão se anular totalmente, surgindo então as áreas escuras da franja.

Em laboratório, realizamos um experimento para analisar filmes finos e seu padrão de interferência (Figura 11).



Figura 11. Fotografia do experimento com filmes finos. Fonte: Autoria própria.

Com o experimento foi possível observar a formação de uma película de filme fino com

padrões de interferência (Figura 12).

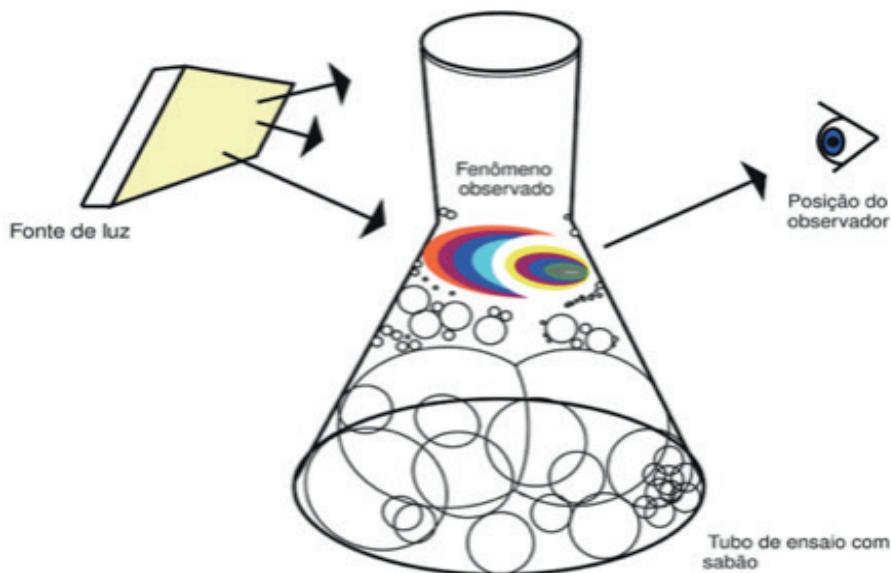


Figura 12. Ilustração do experimento realizado com filmes finos. Fonte - Autoria própria.

Note que a região central é mais curvada, isto ocorre em decorrência da ação da gravidade e da tensão superficial do sabão. A região de maior espessura de sabão alterna-se entre as cores verde e rosa, enquanto os demais padrões coloridos são encontrados nas extremidades em razão da menor espessura da película de sabão.

O padrão de interferência visualizado no experimento é demonstrado nas Figuras 13 e 14. A ordem das cores observadas é examinada em relação com o índice de birrefringência, dado pela diferença entre os valores máximos e mínimos do índice de refração de um material, em perspectiva sobre o filme fino de sabão, estando cada cor presente no filme de acordo com a espessura do filme e seu nível de birrefringência.

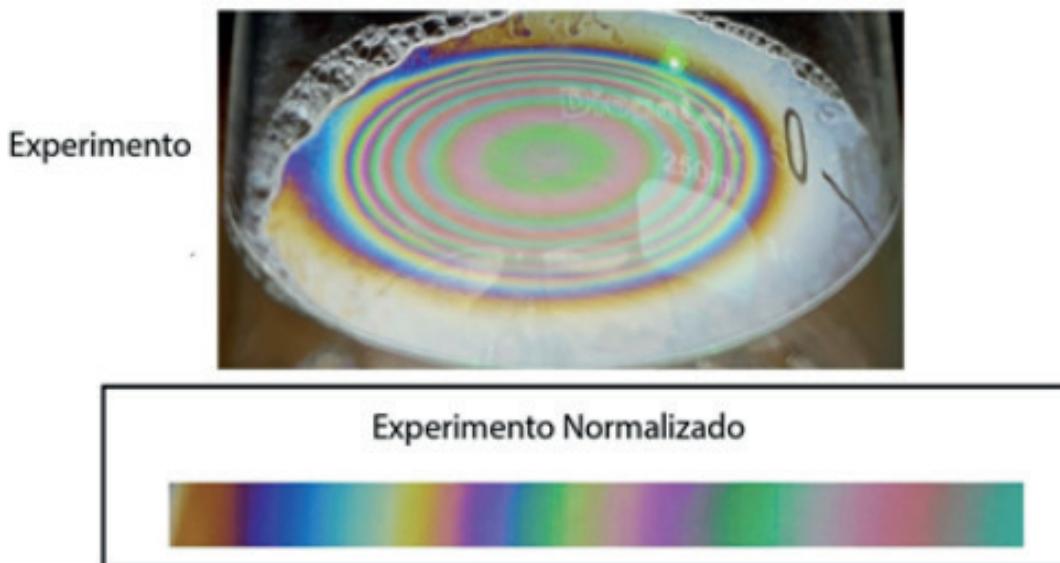


Figura 13. Fotografia representativa do experimento realizado. Fonte: Autoria própria.

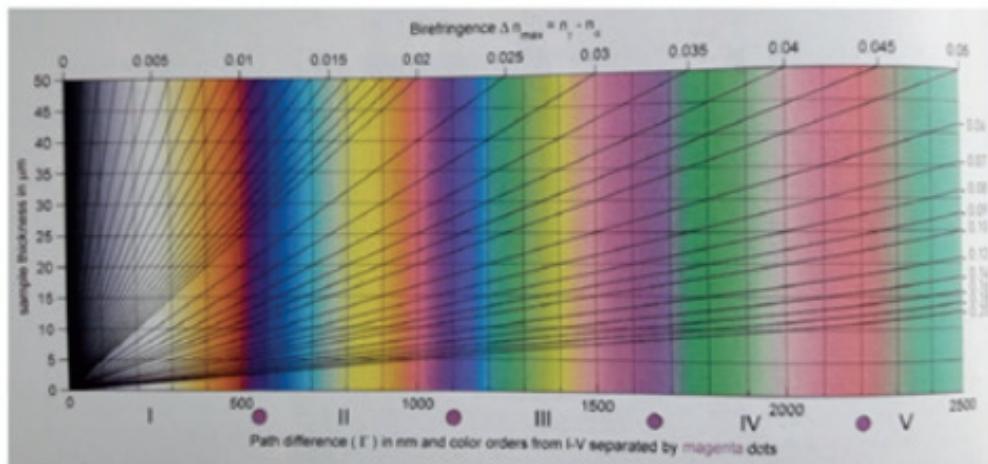


Figura 14. Tabela de correlação entre os níveis de birrefringência e espessura do filme. Fonte: Sørensen, Bjørn. (2013). A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations. 2013.

O padrão de interferência no filme é passível de visualização apenas se a fonte de luz incidir primeiramente no filme, e posteriormente, nos olhos do observador. O efeito Glória para ser visualizado é necessário que haja um alinhamento entre o sol, o observador e a nuvem sobre a qual a sombra será projetada (Figura 15).

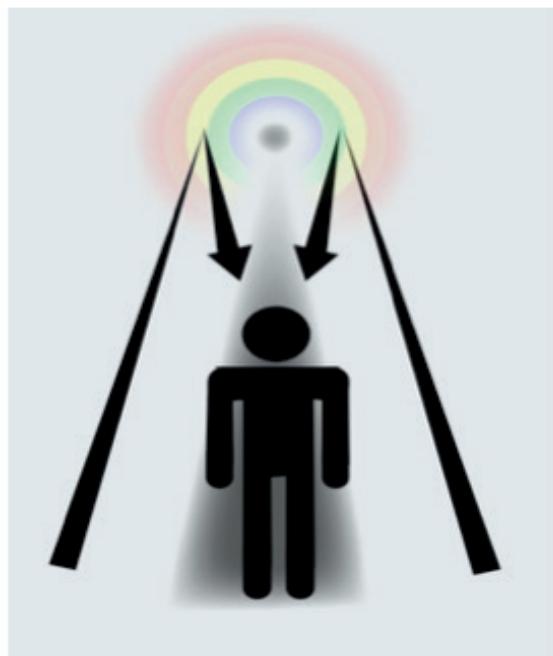


Figura 15. Ilustração do efeito glória na sombra de um observador. Fonte: Autoria própria.

Uma das primeiras teorias para a origem do efeito Glória (NUSSENZVEIG, 2012) propunha uma condição de comportamento na qual os raios de luz refratariam na medida em que adentrassem a gota, refletindo em seu interior e refletiriam novamente no mesmo sentido em que adentraram, porém, o índice de refração da água não seria suficiente para causar o desvio, retornando o raio na mesma direção. Uma segunda teoria propusera que os raios que beiravam a gota poderiam temporariamente a transformar em uma superfície

eletromagnética, ocorrendo em uma curta distância da superfície curva durante a entrada e saída do raio, dessa forma, a luz poderia sofrer desvio no ângulo necessário para retornar na mesma direção. Esse efeito pode ocorrer, mas com uma contribuição menor de energia global para o observável no efeito glória.

Posteriormente, uma teoria matemática foi postulada para estudar os glórias através de cálculos complexos, apesar da complexidade e ausência de informação acerca da física implícita, foi-se possível demonstrar que a maior parte da luz visualizada no fenômeno é oriunda da energia de tunelamento em gotas de água por raios que beiram a superfície da gota. O tunelamento é uma característica presente em ondas, estudado na física quântica e na física clássica (Figura 16).

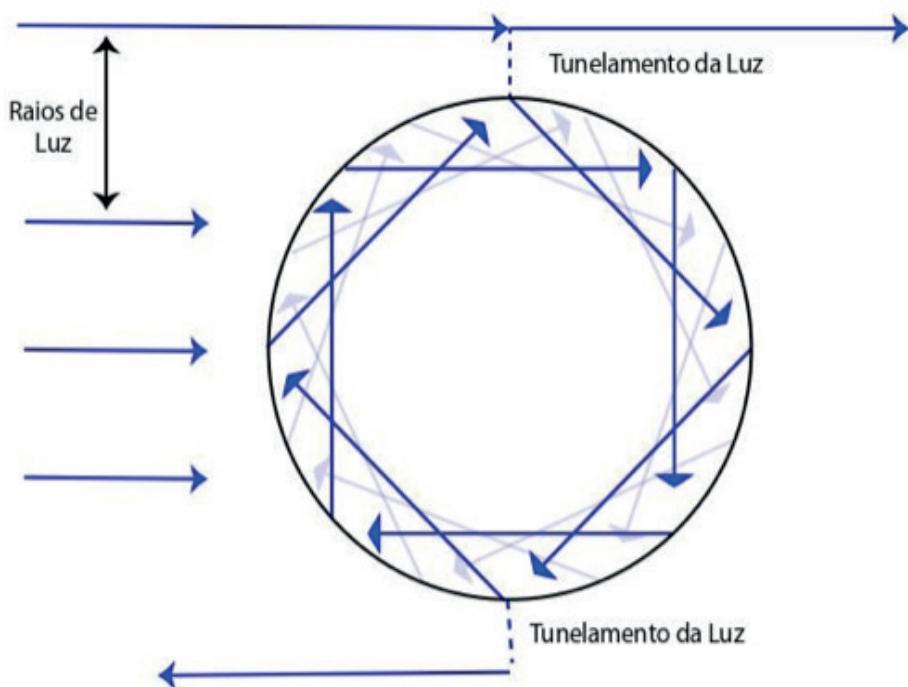


Figura 16. Esquematização do tunelamento da luz. Fonte: Nussenzveig, H. M. The science of the glory, Scientific American, January, 2012.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades matemáticas da cáustica do arco-íris estão associadas com a teoria de catástrofe em função da não previsibilidade dos raios de classe superior que sofrem múltiplas reflexões internas na gota de água. Propõe-se estudar os raios de classe 3, responsáveis pelo surgimento do arco-íris primário em função da primeira reflexão interna, proveniente do raio cartesiano (NUSSENZVEIG 1977) de onde se emerge a cáustica, descrita pela função cúbica, região onde a onda sofre inflexão. Através do experimento com o cilindro, foi possível observar a medida de abertura do ângulo da onda inflectada diferente da observada no arco-íris, em virtude da não equivalência física e óptica dos materiais.

O padrão de interferência visualizado no experimento com o filme fino, dado pelo índice de birrefringência demonstrou ser satisfatório para o ensino de alunos em nível médio não

familiarizados com as propriedades eletromagnéticas da luz. Dessa forma, o estudo do fenômeno da interferência do filme fino propicia a compreensão do fenômeno que ocorre nos glórias, em ambos é necessária a aplicação da luz compreendida como onda eletromagnética, diferente do estudado no arco-íris, onde analisamos o comportamento geométrico da luz.

O experimento com o cilindro, aplicável no ensino do comportamento geométrico da luz enriquece o desenvolvimento no ensino dos fenômenos ópticos envolvidos no processo de formação do arco-íris. O segundo fenômeno atmosférico aqui levantado, não em sua totalidade elucidado cientificamente, é utilizado enquanto recurso para a apresentação das características eletromagnéticas da luz, intencionando ao estudante a aproximação com o conceito e sua experimentação prática. Propõe-se aqui o desenvolvimento de dois experimentos que visam ser trabalhados com os conceitos da Física Óptica e Propriedades da luz com estudantes do ensino médio, em uma abordagem com experimentos didáticos de material acessível e baixo custo.

REFERÊNCIAS

NUSSENZWEIG, H. M. **The science of the glory**. Scientific American, January, 2012.

NUSSENZVEIG, H. M. **The theory of the rainbow**. Scientific American, April, 116-127 (1977).

SØRENSEN, BJØRN. (2013). **A revised Michel-Lévy interference colour chart based on first-principles calculations**. European Journal of Mineralogy. 1. 10.1127/0935-1221/2013/0025-2252.

TUFAILE, A.; TUFAILE A. P. B, A. SILVA, J. **Optical elements based in dynamical systems**. In Frontiers in Optics + Laser Science. September, 2019 in Washington, DC.

TUFAILE, A.; TUFAILE. A. P. B. **Rainbows, Billiards and Chaos**. In Springer Nature Switzerland AG 2019, 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity.

MAGIC: INTERAÇÃO ENTRE HOBBY E LUCRO

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 05/03/2020

Victor Ferreira da Silva

Universidade Federal de Lavras, Departamento
de Estatística,
Lavras – MG.

<http://lattes.cnpq.br/2102296143372109>

Édipo Menezes da Silva

Universidade Federal de Lavras, Departamento
de Estatística,
Lavras – MG.

<http://lattes.cnpq.br/4288451389083674>

Kelly Pereira de Lima

Universidade Federal de Lavras, Departamento
de Estatística,
Lavras – MG.

<http://lattes.cnpq.br/0853830263138684>

João Domingos Scalon

Universidade Federal de Lavras, Departamento
de Estatística,
Lavras – MG.

<http://lattes.cnpq.br/0962359014791482>

RESUMO: O hobby é uma maneira bem simples de se divertir, passar tempo ou atualmente gerar lucro. No ponto de vista dos consumidores de Magic: The Gathering®, um CCG (Colletacbles Card Games), essa é uma opção bem viável. Produto que agrupa em si três características

o mesmo é um jogo casual, um colecionável e um jogo competitivo com prêmios na casa dos milhares de dólares. O presente trabalho usa uma abordagem não paramétrica para verificar associação entre variáveis, verificando a relação entre a obtenção de lucro e ser apenas um colecionador, investidor, jogador casou ou competitivo. Da mesma forma que existe uma associação entre o lucro obtido ao vender os cards e a frequência com que o consumidor observa a movimentação do mercado de CCG.

PALAVRAS-CHAVE: Jogos analógicos, mercado informal, teste qui-quadrado, MTG.

MAGIC: INTERACTION BETWEEN HOBBY AND PROFIT

ABSTRACT: Hobby is a very simple way to have fun, spend time or actually make a profit. From the consumers' point of view of Magic: The Gathering®, a CCG (Colletacbles Card Games), this is a very viable option. A product that combines three characteristics in itself is a casual game, a collectible and a competitive game with prizes in the thousands of dollars. The present work uses a nonparametric approach to verify association between variables, verifying the relationship between making a profit and just being a collector, investor, married player or competitive. Just as there is an association between the interest earned on selling the cards

and the frequency with which the consumer watches the CCG market move.

KEYWORDS: Analog games, informal market, chi-square test, MTG.

1 | INTRODUÇÃO

Os jogos ao longo do tempo foram tratados como entretenimento e diversão, até muitas vezes apenas para crianças. Isso mudou a partir do final do Século XX com a introdução dos jogos eletrônicos (*video games*) e o cenário competitivo. Com a criação do seguimento dos *e-sports* o que é caracterizado por jogos eletrônicos direcionados a competição como acompanha Warman (2017), tanto individual quanto em equipes, com grandes premiações em dinheiro e salários satisfatórios pode-se citar os títulos *League of Legends*, *Overwatch*, e *Counter-Strike: Global Offense*.

Mas o que temos do ponto de vista analógico, ou seja, algo físico e palpável que para se jogar é necessário estar interagindo pessoalmente em uma mesma mesa, por exemplo, que outro jogador, assim chegamos aos CCG (*Collectables Card Games*), numa tradução livre jogo de cartas colecionáveis, que tem um começo ainda no século XIX com os cards de beisebol nos Estados Unidos, onde os mesmos estampavam fotos dos jogadores da liga com seus respectivos times. Dentro dos CCG se destaca o maior do mundo o *Magic: The Gathering*®, popularmente conhecido como Magic, mais jogado do mundo, com mais de 20 milhões de jogadores espalhados por cerca de 50 países, distribuído pelo Hasbro®. Este, segundo Gomes (2016) tem um caráter extremamente competitivo.

Os cards desse jogo são conseguidos em forma de *boosters* sendo esses pacotes com um número fixo de cards, esses cards são colocados de forma aleatória nesses pacotes e contendo raridades distintas, o que caracteriza um *lootting*, um termo para que de certa forma o acaso é responsável pela obtenção de um card específico, já que os mesmos são distribuídos de forma aleatória e secreta. Pode ser visto em Manenti (2018) uma breve explicação sobre como é montado um deck (baralho) para este jogo. Em Manenti (2018), mostra de forma descritiva a movimentação monetária de compra e venda de cards entre os próprios jogadores, já que a obtenção de um card de forma individual direto da distribuidora não se faz possível, e algumas da característica de compra e venda é descrita de forma ampla por Lho (2017), sendo assim com a intenção de poder traçar um perfil para membro da comunidade de aficionados pelo CCG no Brasil e como os mesmos tratam suas aquisições de produtos e suas vendas.

O objetivo desse trabalho foi usar uma abordagem estatística não-paramétrica para saber se os respondentes do questionário aplicado por Manenti (2018) em seu trabalho, se diferenciam em relação a sua posição como usuário do produto, tendo como base a obtenção de lucro ao venderem os seus cards, ou seja, se existe diferença lucrativa entre os que compram o produto como jogadores casuais ou aqueles que compram visando uma possível venda dos mesmos.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

A coleta de dados foi realizada por meio de um questionário eletrônico, aplicado com o objetivo de reforçar e esclarecer hipóteses já existentes em relação ao assunto-foco do trabalho, que é o perfil do consumidor e jogador de Magic no Brasil, aplicado primeiramente a uma amostra piloto de 31 indivíduos e posteriormente aplicado a um total de 2349 consumidores do produto.

O questionário foi criado utilizando uma ferramenta chamada “Formulários Google”, uma ferramenta gratuita e disponível apenas de forma online. A ferramenta permite ao usuário criar formulários ou pesquisas, e gera um link que permite ao público responder as perguntas realizadas (Tabela 1).

QUESTÃO	NATUREZA
1. Qual o seu gênero?	Aberta
2. Qual a sua idade?	Aberta
3. Por quais motivos você costuma comprar cards de Magic: The Fechada Gathering?	Fechada
4. Quanto a ilustração (artwork) influencia na sua decisão de compra?	Fechada
5. Quanto o idioma do card influencia na sua decisão de compra?	Fechada
6. Qual idioma você prefere para os seus cards?	Fechada
7. Quanto a condição física do card influencia na sua decisão de compra?	Fechada
8. Com qual frequência você costuma acompanhar as variações de Fechada preços dos seus cards?	Fechada
9. Em média, quanto você gasta/investe com Magic: The Gathering?	Aberta
10. Considerando seus investimentos em Magic até o momento, ao Fechada vender sua coleção(cards/acessórios/produtos lacrados), você obteria lucro?	Fechada

Tabela 1. Perguntas existentes no questionário e suas respectivas naturezas.

Utilizando as questões 8 e 10 foi confeccionada as seguintes tabelas de contingência: Na Tabela 2 é mostrado como se declaram, em relação ao uso dos cards os entrevistados, nesse caso 75 dos respondentes não se posicionaram para nenhuma das categorias.

Lucro	Colecionadores	Investidores	Jogadores Casuais	Jogadores Competitivos	Total
Sim	54	31	727	357	1169
Não	34	3	816	252	1105
Total	88	34	1543	609	2274

Tabela 2. Relação entre o tipo dos consumidores e lucro ao venderem seus.

Na Tabela 3 pode-se notar de forma descritiva que os entrevistados na sua maioria declaram que não tem o costume de acompanhar o mercado, ou seja, o valor dos cards seja obtendo ou não lucro na comercialização dos mesmos.

Lucro	Diariamente	Semanalmente	Mensalmente	Não acompanha	Total
Sim	207	286	117	600	1210
Não	100	235	106	698	1139

Tabela 3. Relação entre periodicidade de análise de preço e lucro ao venderem.

O teste Qui-Quadrado de independência é proposto para esta análise, visando conhecer a associação ou falta dela entre as variáveis Lucro obtido pela venda dos cards variáveis dependentes (Tipo de jogador e Frequência com que acompanha o mercado), dado sob a hipótese nula de falta de associação entre as variáveis em estudo, como descrito em Bhatt (2013). As análises foram executadas no software R Versão 3.6.1(2019), Todos os testes utilizaram uma significância de $\alpha=5\%$, sendo que a medida de avaliação utilizada foi o valor-p calculado e significativo quando o valor-p<0,05.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Levando em conta como resposta a obtenção ou não de lucro ao venderem seus cards, Dentre os tipos de jogadores, nesse caso, vale salientar que tipo de jogador é como os consumidores se declaram ao responder o questionário de forma independente (Colecionadores, Investidores, Jogadores casuais ou competitivos).

Sob a hipótese nula de falta associação entre as variáveis, foi obtido no teste Qui-quadrado para independência um Valor-p ($p<0.001$), assim rejeitando a independência entre as variáveis. Existe uma associação significativa entre a obtenção direta de lucro ao vender os cards e como o consumidor se declara, ou seja, dependendo de como o consumidor se declara, varia a sua obtenção ou não de lucro.

Com o resultado esperado no teste Qui-quadrado, sabendo que segundo a Csr.hasbro. com (2019) apenas em 2018 o mercado digital de CCG (entre consumidores) movimentou 1,4 bilhões. É amplamente discutido por Zolfagharian e Cortes (2011) como colecionáveis tem um apelo de compra e agregam valor com o passar do tempo, sendo assim como enfatizado por Rubin e Brown (1975) a barganha (ato de compra e venda indireto) é uma maneira de obter lucro nesse caso.

Para resposta a obtenção ou não de lucro e hábito da frequência com que o consumidor analisa o mercado (Diariamente, Semanalmente, Mensalmente ou Não acompanha), o resultado obtido no teste Qui-quadrado para independência apresentou um Valor-p ($p<0.001$), indicando uma associação significativa entre as variáveis, rejeitando a hipótese nula de falta de interação. Indicando que ato de acompanhar o mercado interfere no lucro final ao vender os cards, tal resultado corrobora com o ponto de vista de Aitken (2014), que argumenta sobre como jogos e mercado ajudam no desenvolvimento da inteligência financeira e de como esse mercado se desenha.

4 | CONCLUSÃO

A abordagem não paramétrica para o presente estudo de traçar o perfil do jogador de Magic se mostrou eficaz. Sendo útil para diferenciar como os hábitos de pesquisa de mercado, e de como o consumidor se declara, no âmbito de compra e venda de posses menores como colecionáveis, dado que, estes itens tem como principal característica ganhar valor com o tempo, dado que são produzidos apenas uma vez. Sendo assim, trabalhos futuros podem estudar cada tipo declarado de consumidor e seu lucro com a venda.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro das agências CAPES, CNPq e FAPEMIG. A todos os produtores do Canal UMOTIVO, pela atenção e disponibilidade.

REFERÊNCIAS

- AITKEN, R. (2014). **Games and the Subjugated Knowledges of Finance: Art and Science in the Speculative Imaginary.** TOPIA: Canadian Journal of Cultural Studies, p.69.
- BHATT, D.L. et al. CHAMPION PHOENIX Investigators. (2013). **Effect of platelet inhibition with cangrelor during PCI on ischemic events.** N Engl J Med. Apr 4;368(14):1303-13.
- Csr.hasbro.com. (2019). **About Our Supply Chain.** [online] Available at: <https://csr.hasbro.com/en-us/ethical-sourcing/about-our-supply-chain> [Accessed 26 Oct. 2019].
- Digital Entertainment (SBGames), 2016 **15th Brazilian Symposium on**, pages 581–590. SBC, 2016.
- GOMES, F. C. G. (2016). **Waste Not: Card Manager.** (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- LOH, ZHEN YU. **Factors Affecting Prices Of Singles in Cardfight!! Vanguard.** 2017. Tese de Doutorado. UTAR.
- MARANHÃO, D. M. et al. **Towards a comprehensive model for analysis and definition of game mechanics.** In Computer Games and Entertencionment.
- MANENTI, A. R. et al. **Magic: The Gathering, do Hobbie ao Lucro.** 2018. Trabalho de conclusão de curso. UFSC.
- RUBIN, J. Z., BROWN, B. R. (1975). **The Social Psychology of Bargaining and Negotiation.** New Brunswick: Academic Press.
- Warman, P. (2017, fevereiro 14). Esports revenues will reach \$696 million this year and grow to \$1.5 billion by 2020 as brand investment doubles. [Blog]
- ZOLFAGHARIAN, M. A.; CORTES, A. 2011. **Motives for purchasing artwork, collectibles and antiques.** Journal of Business & Economics Research. 9(4). 27-42. Available from: <https://www.cluteinstitute.com/ojs/index.php/JBER/article/view/4207/4274>.

A SOCIEDADE DA INFORMAÇÃO E O LIXO ELETRÔNICO: DESAFIOS, REFLEXÕES E OPORTUNIDADES

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 05/03/2020

Fábio Henrique Angelo dos Santos

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Unesp Marília, Marília – SP.

<http://lattes.cnpq.br/9069297754462000>

Luana Maia Woida

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – Unesp Marília, Marília – SP.

<http://lattes.cnpq.br/6452895202161120>

RESUMO: A sociedade contemporânea vive um boom informacional apoiada, sobretudo, pelos avanços da tecnologia da informação e comunicação (TIC), provocando profundas transformações no modo como as pessoas se relacionam, se informam e agem. A sociedade da informação apresenta-se como responsável não só por essa revolução interpessoal, mas também por mudanças econômicas, políticas e sociais. As TICs estão definitivamente presentes no cotidiano das pessoas desde as atividades mais simples até as mais complexas. Todos os dias surgem novos dispositivos eletrônicos, como *smartphones*, *notebooks*, para substituir os equipamentos e ferramentas obsoletos. A problemática que se revela diz

respeito ao descarte incorreto dos dispositivos de TIC, ação danosa ao meio ambiente e à saúde das pessoas. Nesse sentido, a relação entre sociedade da informação e a geração do lixo eletrônico é proposta no presente texto. Além disso, nota-se a necessidade de se estabelecer um fluxo informacional que informe sobre o e-lixo e seja flexível para ajustar-se à realidade de cada público. Para analisar o assunto recorre-se a pesquisa bibliográfica sobre sociedade da informação, lixo eletrônico e fluxo de informação. O uso das TICs como instrumento de disseminação da informação e de conhecimento é muito importante e necessário considerando o modo de vida globalizado que se vive hoje. Importante também é estabelecer o destino correto ao lixo eletrônico gerado, evitando prejuízos ambientais e à saúde humana, através de ações cujo fulcro está em um fluxo de informação que inclui não apenas a informação relevante, mas também os atores fundamentais desse processo.

PALAVRAS-CHAVE: Sociedade da informação, lixo eletrônico, fluxo de informação.

THE INFORMATION SOCIETY AND ELECTRONIC WASTE: CHALLENGES, REFLECTIONS AND OPPORTUNITIES

ABSTRACT: Nowadays the society is experiencing an information boom, supported

above all by advances in information and communication technology (ICT), causing profound changes in the way people relate, inform and act. The information society is responsible not only for this interpersonal revolution, but also for economic, political and social change. ICTs are definitely present in everyday life from the simplest to the most complex activities. New electronic devices such as smartphones, notebooks are emerging every day to replace obsolete equipment and tools. The problem that is revealed concerns the incorrect disposal of ICT devices, harmful action to the environment and people's health. In this sense, the relationship between the information society and the generation of electronic waste is proposed in the present text; It also reveals the need to establish an information flow that is competent in the art of information and flexible to fit the reality of each audience. To study the subject we use the bibliographic research on information society, electronic waste and information flow. The use of ICTs as an instrument for the dissemination of information and knowledge is very important and necessary considering the worldwide lifestyle that we live today. It is also important to establish the correct destination for the generated electronic waste, avoiding environmental damage and human health, through actions whose fulcrum is in a information flow that includes not only the relevant information, but also the key actors in this process.

KEYWORDS: Information society, electronic waste, information flow.

1 | INTRODUÇÃO

O ser cognoscente deve ser capaz de compreender a realidade que se apresenta e, baseado em suas compreensões, direcionar suas decisões. Para tanto, ele precisa de informações significativas e adequadas que possibilitem a construção do conhecimento. Para Choo (2003)

“[...] o uso efetivo da informação encontrada depende de como o indivíduo avalia a relevância cognitiva e emocional da informação recebida, assim como de atributos objetivos capazes de determinar a pertinência da informação a uma determinada situação problemática”. Choo (2003, p. 116).

Porém, anterior ao uso, há o problema da identificação da informação como algo relevante, sendo que nesse caso “[...] possibilitar tão somente o acesso a grandes quantidades de informação não assegura a sua transformação em conhecimento” (BELLUZZO e FERES, 2013, p.2). Uma interpretação para isso se deposita na ausência de capacidade de dar sentido à informação recebida, o que significa que ainda que o sujeito tenha contato com a informação se torna indiferente a ela, pois não a percebe como relevante, útil ou potencial para construção de conhecimento. Por isso, o contexto de formação das necessidades informacionais é relevante, sendo o fluxo de informação ou informacional um importante potencializador para o desenvolvimento de tal percepção nos possíveis interessados pela informação.

Em uma sociedade em que a informação circula em grandes quantidades e os resultados dos indivíduos estão associados às informações que estes acessam, torna-se um contexto

aparentemente estimulador para o valor das informações. Porém, essa com certeza é uma imagem tanto geral quanto imprecisa, uma vez que quando se observam os microcontextos ou contextos específicos de acesso à informação, como no ambiente político, se percebe que não está na oferta e no acesso à informação a criação de um contexto que por si só pode ser classificado como estimulador para perceber a informação como relevante.

Claro que há uma relação entre a atual sociedade da informação com o consumo de mais informação, e do aumento do lixo eletrônico. Por isso, a discussão proposta no presente texto busca como alicerce a relação intrínseca entre sociedade da informação representada pelas tecnologias de informação e comunicação - computadores, *smartphones*, *tablets*, etc - e a geração do lixo eletrônico e os desdobramentos positivos e negativos dessa relação; além de revelar a necessidade de se estabelecer um fluxo informacional, competente na arte de informar e flexível para ajustar-se à realidade de cada público, entre os atores envolvidos, principalmente entre poder público e sociedade civil, no descarte do lixo eletrônico.

2 | PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A presente pesquisa é definida como bibliográfica considerando que se sustenta em discutir e relacionar discussões presentes na literatura, porém, buscando relacioná-las. Assim, o presente trabalho realizou pesquisa bibliográfica de natureza qualitativa, usando como palavras-chave definidas para a busca de textos relevantes no acervo da biblioteca da Unesp sociedade da informação, lixo eletrônico e fluxo de informação. As bases de dados IBICT (Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia) e BRAPCI (Base de Dados Referenciais de Artigos Periódicos em Ciência da Informação) também foram utilizadas na pesquisa. A literatura pesquisada proporciona o entendimento da inter-relação entre os temas revelando a necessidade iminente de se estabelecer medidas de enfrentamento ao descarte incorreto do lixo eletrônico no contexto da sociedade da informação constituindo, portanto, um problema que compete à Ciência da Informação.

Gil (2010) define pesquisa bibliográfica, ou de fontes secundárias, como o procedimento racional e sistemático que busca respostas a um problema proposto, a partir de toda bibliografia conhecida publicamente em relação ao tema estudado com a finalidade de colocar o pesquisador em contato direto com tudo o que foi produzido sobre específico assunto (MARCONI e LAKATOS, 2009).

Diante desse panorama, justifica-se uma pesquisa de natureza qualitativa, pois se considera a existência da relação entre o mundo real e o indivíduo, entre o objetivo e o subjetivo, que não pode ser traduzida em números e sim na interpretação dos fenômenos e na atribuição de significados (SILVA e MENEZES, 2005).

A partir dos textos coletados e selecionados, buscou-se realizar reflexões para que a temática do lixo eletrônico pudesse ficar evidente como um problema para a Ciência da Informação, ora por ser um resultado da atual sociedade que tanto interessa à área, ora por estar repleto de fenômenos que são objetos de estudo da Ciência da Informação, como o

fluxo de informação, a apropriação e compreensão da informação por um sujeito cognoscente e a construção de conhecimento necessário para efetivar uma prática indispensável para o futuro da sociedade, que é o descarte do lixo eletrônico.

Desse modo, em continuidade ao texto, apresenta-se a discussão teórica, cujos resultados estão nas reflexões propostas e, por fim, as considerações finais.

3 | A SOCIEDADE DA INFORMAÇÃO

A sociedade contemporânea vive um aumento no volume informacional e tecnológico. As pessoas são alvo constante de grande e variada quantidade de informações, provocando enormes e importantes transformações nas áreas econômicas, políticas e sociais das organizações/sociedades.

Para Ilharco (2003), a informação apresentada na forma de textos, sons, imagens por meio dos equipamentos tecnológicos é onipresente e deve ser transparente para evitar erros de interpretação. O autor considera que a era da informação teve início na década de 40 com as pesquisas de Claude Shannon e Warren Weaver, dando origem a chamada Teoria da Informação ou Teoria Matemática da Informação, cujo enfoque era a comunicação de dados ou de sinais (mensagem) transmitida de um emissor a um receptor. As sociedades contemporâneas receberam o nome de sociedade da informação ou de sociedade do conhecimento em função do desenvolvimento fundamentado na informação, nas tecnologias de informação e na comunicação.

Jambeiro e Silva (2004) consideram o avanço científico e tecnológico nas áreas de microeletrônica, informática e telecomunicações como responsáveis pelo surgimento de um novo paradigma informacional-tecnológico, conduzindo à sociedade da informação que elevou substancialmente a quantidade de informações disponíveis, com reflexo direto nos processos produtivos e na vida em sociedade. A sociedade da informação, explica Lazarte (2000), insere-se em um mundo globalizado em que a informação é considerada uma mercadoria.

Tarapanoff (2006, p. 9) relata que “Esta nova sociedade, globalizada, apoia-se em tecnologias de informação e comunicação, exigindo, para que esta última ocorra, uma estrutura em rede”. Nessa perspectiva, a informação na sociedade contemporânea está estruturada em redes de informação e comunicação e sua presença se faz notar em vários aspectos como o econômico, por exemplo, uma vez que a produtividade e a competitividade nas organizações dependem da geração de novos conhecimentos e do acesso e uso adequados que fazem da informação (BELLUZZO, 2007).

Segundo Ottonicar, Feres e Valentim (2017), a sociedade da informação ou a sociedade do conhecimento “[...] significa que o desenvolvimento humano, bem como seu desempenho e seu comportamento dependem tanto da informação quanto do conhecimento”. As autoras ressaltam que com o aprimoramento das TICs as pessoas têm a percepção de que a informação seja algo tangível, uma vez que pode ser armazenada por intermédio de diferentes mídias

e formatos; porém, o seu processamento e posse necessitam das condições intelectuais de cada pessoa, compreendendo desde o método de acesso até o uso inteligente da informação objetivando a construção do conhecimento.

Mattelart (2002) apresenta os termos sociedade tecnoeletrônica e era tecnoeletrônica para indicar a existência da sociedade da informação, a qual é influenciada pela tecnologia, especialmente pela informática e pelas comunicações, que determinará as transformações culturais, psicológicas, sociais e econômicas das sociedades. Castells (2005) contesta a terminologia sociedade de informação ou sociedade do conhecimento utilizada no início dos anos 2000. Para esse autor a terminologia mais apropriada para representar as novas transformações sociais e tecnológicas é sociedade em rede. Ao dar enfoque à informação e ao conhecimento, descreve Castells (2005), mantém-se a representação central desses elementos na organização social ao longo da história, sendo que a partir daquele período o destaque passou a ser na microeletrônica como um viabilizador das redes de tecnologia.

Nessa conjuntura, a informação e o conhecimento são indissociáveis, estabelecendo uma relação necessária para dar significado à condição humana e as suas ações com importante aporte da tecnologia. Assim, além de compreender o que é a sociedade da informação, a partir dos principais clássicos, há que se considerar o que é a informação, uma vez que esse é um conceito fundamental para compreender o fluxo de informação para o lixo eletrônico.

4 | A INFORMAÇÃO

Qualquer pessoa tem acesso à informação seja pelo modo tradicional utilizando-se da televisão, do rádio, dos jornais impressos, seja pelo modelo atual (digital) com auxílio dos *smartphones*, computadores e *tablets*. A informação está a um *click* de qualquer pessoa, mas o diferencial é saber dar significado à informação transformando-a em conhecimento aplicável à realidade cotidiana e, nessa perspectiva, as tecnologias da informação, representadas pelos equipamentos eletrônicos, proporcionaram um salto quantitativo e qualitativo no que tange ao acesso à informação.

A informação é entendida por Davenport e Prusak (2003) como dados que fazem a diferença, pois têm significado, organização e comunicação. Segundo esses autores, a informação busca mudar o modo como o destinatário vê algo, exercendo algum impacto sobre o seu julgamento e comportamento. Na ótica de Tarapanoff (2006, p. 21), a ideia de informação é utilizada no sentido de conhecimento comunicado sob o ponto de vista de “[...] conceitos de novidade e relevância e refere-se ao processo de transformação do conhecimento e, particularmente, à sua seleção e interpretação em um contexto específico”.

Para Lancaster (1989) a palavra informação é utilizada frequentemente no dia a dia e as pessoas a utilizam acreditando saber o seu significado. Entretanto, definir informação é uma tarefa muito difícil, bem como chegar ao consenso sobre como deveria ser definida. Ou seja, a informação tem significados diferentes para pessoas diferentes. Mas, além disso, há que

se compreender que a percepção sobre o que constitui informação apresentará variações conforme a área que a tem como parte de seus problemas. Nesse caso, torna-se relevante questionar o que é informação no contexto do lixo eletrônico? E, em que aspectos a Ciência da Informação pode contribuir para compreender e definir informação nesse escopo?

Algo só é informação se há compreensão. A informação deve estabelecer sentido e atribuir significado (informação verbal)¹ para a construção do conhecimento. Sob essa ótica, é válido discutir o tipo de informação que é veiculada nos fluxos de informação destinados ao lixo eletrônico, inclusive se se trata de informação registrada ou não, e por quais meios ela costuma ser obtida. Assim, para além do que é informação, ou em conjunto com ela, é necessário compreender também as fontes usadas para acessá-la. Assim, é possível compreender os motivos para a informação não contribuir para a construção de conhecimento e de percepção sobre os problemas que envolvem o lixo eletrônico e seu descarte adequado, isto é, a ausência de acesso justifica o desconhecimento sobre a destinação desse tipo de lixo e demonstra não existir um fluxo de informação entre os atores que poderiam contribuir para o descarte correto. Nesse sentido, para a informação ser apropriada por um sujeito ela precisa ser compreendida, gerando conhecimento. Assim, faz-se necessário discutir o que é conhecimento, uma vez que ele é o fulcro da atual sociedade e fundamental para efetivar o descarte correto do e-lixo.

5 | O CONHECIMENTO

O conhecimento pode ser definido como o entendimento que cada indivíduo tem sobre algo (informação) e nessa direção Valentim (2008) justifica que o conhecimento

[...] é produto de um sujeito cognitivo que a partir da internalização de diferentes informações e percepções elabora ou reelabora o “novo” conhecimento. Acredito que o conhecimento construído por um indivíduo alimenta a construção do conhecimento coletivo, e, por outro lado, o conhecimento coletivo alimenta a construção do conhecimento individual em ambientes organizacionais (VALENTIM, 2008, p. 19).

Yafushi (2015) entende o conhecimento como uma troca de informações e experiências pelos indivíduos que ocorre diariamente em quaisquer atividades familiar, profissional ou social. Davenport e Prusak (2003) observam o conhecimento como sendo

Uma mistura fluida de experiência condensada, valores, informação contextual e *insight* experimentado, a qual proporciona uma estrutura para a avaliação e incorporação de novas experiências e informações. Ele tem origem e é aplicado na mente dos conhecedores. Nas organizações, ele costuma estar embutido não só em documentos ou repositórios, mas também em rotinas, processos, práticas e normas organizacionais. (DAVENPORT e PRUSAK, 2003, p. 6).

Na concepção de Chiavenato (2014) o conhecimento é a informação estruturada e apta

¹ fala da professora Marta Lígia Pomim Valentim na disciplina Informação, Conhecimento e Inteligência Organizacional, Unesp Marília, 03 abr. 2019.

para agregar valor e criar riqueza. Morin (1999) atribui ao conhecimento 3 (três) aspectos: a) competência: aptidão para produzir conhecimentos; b) atividade cognitiva: realizada em função da competência; c) saber: resultado dos aspectos anteriores. O ser cognoscente ao apropriar-se de uma determinada informação deve ser capaz de entendê-la para ter condições de extrair um significado e, então, saber o que fazer com o conhecimento adquirido.

Assim, a partir do que os autores expõem sobre o que constitui o conhecimento é possível inferir que se trata de uma construção cognitiva que ocorre dentro de um contexto, nesse caso, a partir de um fluxo de informação norteado por padrões conhecidos e compartilhados por um grupo. Sendo assim, a não apropriação de informação para a construção de conhecimento sobre o que é lixo eletrônico, quais são os parâmetros usados para o descarte adequado, quais são os atores que devem se envolver no processo, bem como quais são suas responsabilidades, são conhecimentos que advêm desse envolvimento e da consciência que é estimulada em tais atores, seja de origem privada ou pública.

Na sociedade atual, a informação e o conhecimento tornaram-se sinônimos de poder e aliados às tecnologias de informação e comunicação (TICs) representam o desenvolvimento de um mundo conectado, informado, consumista, automatizado e produtivo. Nesse sentido, o problema do lixo eletrônico, inerente à atual sociedade, precisa ser acompanhado por ações e soluções originadas de conhecimento produzido a partir de uma cadeia produtiva.

Antes de pensar diretamente no lixo gerado pela atual sociedade é preciso considerar que as tecnologias de informação e comunicação (TICs) revolucionaram o modo de pensar, agir e se relacionar das pessoas. As TICs estão presentes desde as atividades mais rotineiras como realizar um saque no terminal bancário até as mais complexas de uma organização empresarial, como o uso da inteligência artificial na automação de processos a fim de reduzir erros humanos e aumentar a produtividade.

Todas as novidades apresentadas por essa revolução são absorvidas pela sociedade sem mais questionamentos e passa-se a viver uma nova era em que a informação assume o protagonismo social e econômico (TAKAHASHI, 2000) ao lado do avanço da tecnologia, ideia difundida há duas décadas pela literatura.

6 | O MEIO AMBIENTE EM MEIO AO CONSUMO TECNOLÓGICO

A evolução tecnológica permitiu à indústria eletroeletrônica produzir mais em menos tempo e a preços variados ampliando a gama de consumidores. A indústria visando atender os diferentes públicos desenvolve políticas de preços menores para a popularização dos equipamentos eletrônicos (TAKAHASHI, 2000), estimulando que cada vez mais pessoas se conectem por meio dos aparelhos eletrônicos, com informação disponível em tempo real.

De acordo com o relatório da Brasscom (2018) – Associação Brasileira das Empresas de Tecnologia da Informação e Comunicação - o subsetor de Hardware (compreende os componentes eletrônicos dos dispositivos tecnológicos como computador e *smartphone*) teve como destaque a comercialização de dispositivos móveis que representou 76,9% do total de

receitas de hardware em 2017 e, no período entre 2010 a 2017 houve um grande aumento nas vendas de *smartphones* e *tablets*, sendo que no ano de 2017 a venda de *smartphones* atingiu quase 96% do total de dispositivos vendidos (*tablets*, *smartphones* e celulares), o que significou um incremento de 972% em comparação a 2010, quando correspondia a 23,9%. Projeta-se para 2018 investimento em *smartphones* na casa de 96% do total de investimento em dispositivos móveis; já em relação ao total de investimentos em *Hardware*, o investimento em *smartphone* corresponderá à fatia de 58,4% (BRASSCOM, 2018).

Baldé et al. (2017) salientam a redução nos preços dos equipamentos de Tecnologia da Informação (TI), como computadores, equipamentos periféricos, TVs, laptops, impressoras e aparelhos celulares e em relação aos smartphones há um movimento de queda nos preços, em regiões em desenvolvimento (como o Brasil), consequência do estímulo de fabricantes para oferecer dispositivos de nível básico cada vez mais acessíveis para usuários de baixa renda. É a popularização dos equipamentos tecnológicos e do acesso à informação em rede. A ABINEE (2019) – Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica – traçou o panorama econômico do setor eletroeletrônico entre 2011 e 2018. A pesquisa verificou que o mercado de telefonia celular no Brasil possui grande representatividade. Os dados referentes aos anos de 2017 e 2018 indicam que os brasileiros compraram 97,83 milhões de aparelhos celulares (Figura 1).

A pesquisa também apresentou dados referentes ao faturamento da indústria eletroeletrônica entre 2011 a 2018 e, especificamente, as áreas de Informática e Telecomunicações faturaram, respectivamente, R\$ 271.953 milhões e R\$ 223.050 milhões. (ABINEE, 2019).

Pesquisa da Fundação Getúlio Vargas (FGV) desenvolvida por Meirelles (2019) mostra que cada brasileiro poderá ter 2 (dois) dispositivos digitais (computadores e *smartphones*) em 2019, totalizando 420 milhões de aparelhos em uso no país. O número de *smartphones* destaca-se com 235 milhões de dispositivos ativos, enquanto o número de computadores (inclui desktop, *notebook* e *tablet*) corresponde a 185 milhões de unidades (MEIRELLES, 2019).

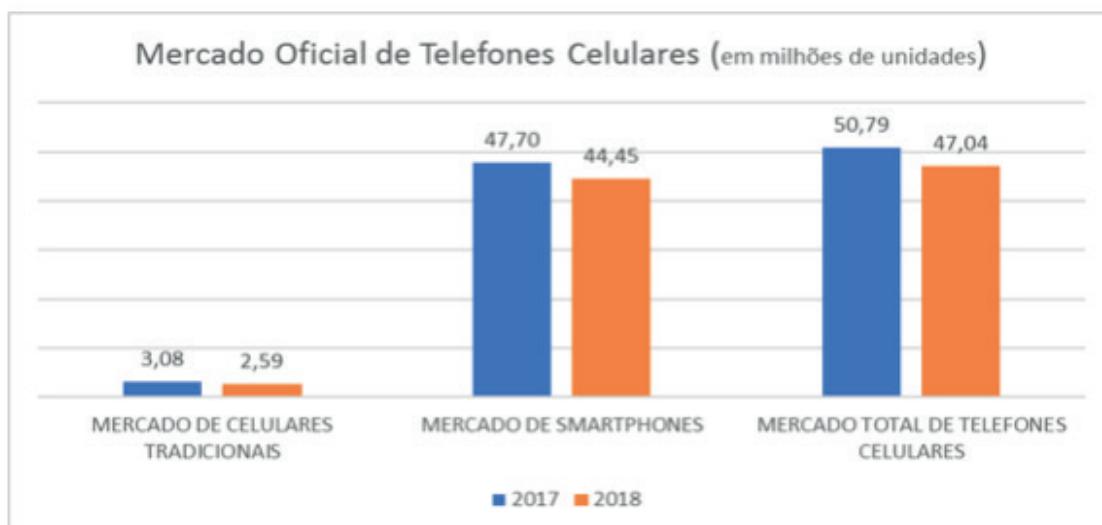


Figura 1. Mercado Oficial de Telefones Celulares. Fonte: Adaptado de ABINEE (2019).

7 | ELETRÔNICOS: DA RELEVÂNCIA AO LIXO

Os números apresentados na seção anterior são robustos, ajudam a compreender que os eletrônicos movimentam a economia, conectam pessoas e difundem a informação na sociedade globalizada. Contudo, um dado se revela preocupante: a destinação incorreta dos equipamentos eletroeletrônicos (EEE) após perderem sua utilidade e funcionalidade para os usuários.

O desmatamento das florestas, a poluição do ar e das águas, a perda da biodiversidade em função do desmatamento, o aquecimento global são alguns exemplos dos graves problemas que lesam o meio ambiente, bem como o descarte incorreto do resíduo de equipamento eletroeletrônico (REEE), também chamado de lixo eletrônico ou e-lixo.

O lixo eletrônico é o equipamento eletrônico (dispositivo digital), como o *smartphone*, o *tablet*, o *notebook*, sem utilidade para o seu proprietário que o dispensa irregularmente no meio ambiente. *Step Initiative* (2014 apud BALDÉ et al., 2017) define lixo eletrônico (e-lixo) ou resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEEs) como equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) descartados por seu proprietário como resíduos sem a intenção de reutilização.

No ano de 2016 o mundo gerou 44,7 milhões de toneladas de lixo eletrônico ou o equivalente a 6,1 quilos por habitante e apenas 20% de todo esse lixo recebeu tratamento e destinação adequados, explicam Baldé et al. (2017) ao apresentarem dados referentes a geração de e-lixo no Brasil. Segundo o relatório *The Global E-waste Monitor - 2017* produzido por Baldé et al. (2017), o Brasil, em 2016, ocupou a 2^a posição no *ranking* de geração de lixo eletrônico do continente americano com 1,5 milhão de toneladas. Além disso, o 1º lugar ficou com os Estados Unidos (6,3 milhões de toneladas) e o 3º com o México, cuja produção de e-lixo foi estimada em 1 milhão de toneladas. Em relação à América Latina o mesmo relatório aponta liderança do Brasil, com 1,5 milhão de toneladas, seguido de México (1 milhão de toneladas) e da Argentina, com 400 mil toneladas de resíduos eletroeletrônicos produzidos por seus habitantes (Figura 2).

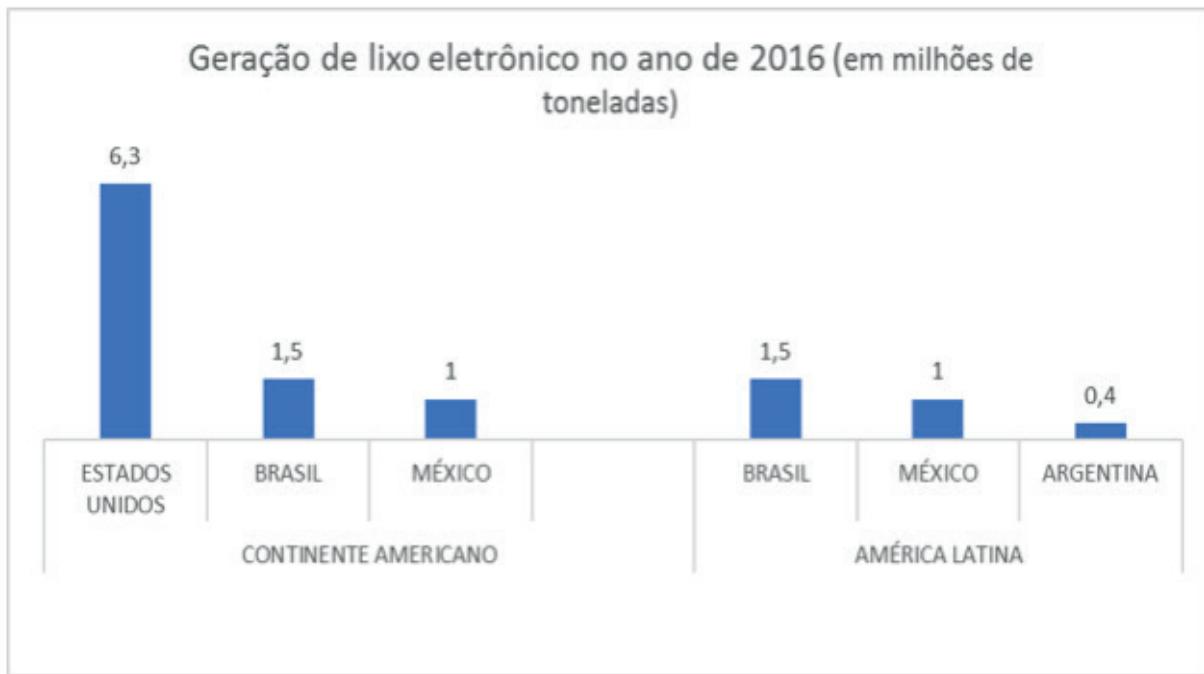


Figura 2. Geração de lixo eletrônico. Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Cada brasileiro gerou 7,4 quilos de lixo eletrônico naquele ano, considerando uma população de pouco mais de 206 milhões de pessoas (BALDÉ, et al., 2017).

Os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) são fabricados com elementos químicos que expostos a fatores climáticos como chuva, vento, calor, frio liberam substâncias tóxicas que causam danos à saúde humana e poluem e degradam o ambiente (AFONSO, 2014). Muitas pessoas não têm ideia da periculosidade dos elementos químicos utilizados na fabricação de um *smartphone*, de um *laptop*, de um aparelho de ar-condicionado (MENDONÇA, 2018). Os eletroeletrônicos contêm substâncias perigosas como metais pesados a exemplo do mercúrio, chumbo, cádmio, etc e produtos químicos como o clorofluorcarboneto (CFC). Nos equipamentos eletroeletrônicos, descrevem Baldé et al. (2017), são encontrados também metais preciosos, incluindo ouro, cobre, prata, platina e paládio e valiosos materiais volumosos, como alumínio, ferro e plásticos. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2015) explica que elementos presentes em celulares, televisores e computadores como cádmio e chumbo afetam os sistemas nervoso e respiratório do ser humano, além de serem cancerígenos para os rins.

Um olhar mais atento é suficiente para encontrar eletrônicos jogados ao solo, desde os equipamentos de pequeno porte como celular, *tablet* passando pelos de médio porte como computador e televisor, e até mesmo os de grande porte como aparelho de ar condicionado. Isso ocorre porque as pessoas não sabem o que fazer com o equipamento, a quem entregar, onde levar ou não tem consciência dos danos provocados ao ambiente e à própria saúde humana.

É responsabilidade do poder público informar e explicar à população os riscos do descarte incorreto dos eletrônicos mediante ações permanentes de conscientização dirigidas a todos os públicos e de ações socioeconômicas que objetivem a proteção ambiental e a

geração de emprego e renda. A reciclagem é o exemplo de uma ação que contribui com o desenvolvimento sustentável do planeta e gera emprego para muitos cidadãos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305, de 2010, incentiva a criação e o desenvolvimento de cooperativas de catadores de materiais reutilizáveis e recicláveis (BRASIL, 2019a). O Ministério do Meio Ambiente afirma que a reciclagem é uma das alternativas de tratamento do lixo mais vantajosas, seja do ponto de vista ambiental seja da perspectiva social, uma vez que reduz o consumo de recursos naturais, economiza energia e água, diminui o volume de lixo e proporciona emprego a milhares de pessoas (BRASIL, 2019b). Rodrigues (2015) argumenta que o potencial da reciclagem do lixo eletrônico no Brasil poderia render R\$ 700 milhões para a economia e gerar 10 mil empregos; no entanto, o país perde oportunidades de fomentar o desenvolvimento sustentável e recicla apenas 2% de todo lixo eletrônico produzido.

A questão ambiental vai muito além da poluição dos rios ou do desperdício de água, ela movimenta-se em direção a diversos aspectos que influem o bem-estar da coletividade. O brasileiro é um grande apreciador e consumidor de produtos eletrônicos, porém faltam-lhe informações precisas e adequadas a respeito da gravidade do lixo eletrônico. A produção e a disseminação de informações oportunas e objetivas relacionadas às questões ambientais impactariam positivamente a relação humana com o meio ambiente. Assim, a informação ambiental apresenta-se como elo de ligação entre poder público, instituição responsável pelo bem-estar coletivo e provedor de informações, e sociedade.

A Informação ambiental para Tavares e Freire (2003) corresponde a um tipo de informação científica e tecnológica importante para o enfrentamento de uma crise ambiental instalada e que contribui para a preservação de ambientes naturais e artificiais. Todavia, esse tipo de informação “[...] encontra-se limitada pois não há conexão entre os mundos da informação e a realidade das populações atingidas pelas políticas públicas ambientais.” (TAVARES e FREIRE, 2003, p. 208). A informação ambiental ou informação ecológica, de acordo com Targino (1994), é o resultado, em nível universal, da preocupação legítima e crescente com a preservação do ambiente.

A principal característica da informação ambiental, segundo Caribé (1992), é a interdisciplinaridade e a multidisciplinaridade, pois a área ambiental relaciona-se com as áreas científica, médica e de engenharia, tais como química, biologia, engenharias ambiental e sanitária, entre outras; além de englobar as ciências sociais com fatores econômicos, políticos e sociais. Além das áreas mencionadas, é preciso destacar o papel da Ciência da Informação, cujas contribuições abarcam desde a organização da informação até o acesso, estudando os usuários de forma a permitir com que a informação seja apropriada.

O poder público tem como função elaborar e executar ações que conduzam à preservação do meio ambiente e a sociedade, devidamente informada, colaborar para o êxito das ações desenvolvidas.

8 | FLUXO DE INFORMAÇÃO: A DINÂMICA DA INFORMAÇÃO

O lixo eletrônico é uma questão complexa, pois abrange aspectos comportamentais, culturais, políticos, econômicos e sociais exigindo do poder público posicionamento proativo frente a essa problemática e empenho na composição de um canal de comunicação eficiente e permanente que permita ao indivíduo, utilizando-se dos fluxos de informação existentes, acessar a informação comunicada que por ele transita e a partir dessa percepção contribuir com ideias para a solução de problemas e fundamentar suas decisões no tocante ao descarte do resíduo eletroeletrônico. Barreto (1999, p. 5) analisa o fluxo de informação sob dois critérios: “[...] o da tecnologia da informação que almeja possibilitar o maior e melhor acesso a informação disponível e o critério da Ciência da Informação, que intervém para, também, qualificar este acesso em termos das competências individuais para assimilação da informação”.

O processo decisório em uma organização é subsidiado pela informação que necessita de canais adequados para sua fluidez, permitindo a correta divulgação de assuntos de interesse coletivo, afirmam Garcia e Fadel (2010). No entendimento de Castells (1999, p. 501) os fluxos estabelecidos são considerados “[...] sequências intencionais, repetitivas e programáveis de intercâmbio e interações entre posições fisicamente desarticuladas, mantidas por atores sociais nas estruturas econômica, política e simbólica da sociedade”. Na visão de Barreto (1998, p. 122 *apud* GARCIA e FADEL, 2010, p. 219), fluxo de informação é a “[...] sucessão de eventos de um processo de mediação entre a geração da informação por uma fonte emissora e a aceitação pela entidade receptora”. Cunha e Cavalcanti (2008) compreendem fluxo de informação como o percurso realizado pela informação desde a produção até a sua aplicação.

Os fluxos informacionais, segundo Valentim (2010), transitam com dados e informação, auxiliando a construção de conhecimento do indivíduo e projetando uma ação. O processo de decisão (individual, coletivo ou empresarial) está fundamentado na seleção de informações disponíveis, o que demanda canais adequados que façam com que as informações fluam corretamente (GARCIA e FADEL, 2010), possibilitando tanto ao emissor quanto ao receptor ajustá-las sempre que necessário para eliminar ou reduzir quaisquer interferências prejudiciais à comunicação assertiva e objetiva sobre qualquer aspecto, inclusive o ambiental. Belluzzo (2007) avalia que

[...] na sociedade da informação, a comunicação e a informação tendem a permear as atividades e os processos de decisão nas diferentes esferas da sociedade, incluindo a superestrutura política, os governos federal, estaduais e municipais, a cultura e as artes, a ciência e a tecnologia, a educação em todas as suas instâncias, a saúde, a indústria, as finanças, o comércio, a agricultura, **a proteção ao meio ambiente**, as associações comunitárias, [...], os esportes, lazer etc (BELLUZZO, 2007, p. 21-22, **grifo nosso**).

A demanda pelas TICs origina o lixo eletrônico, sendo que são as mesmas que deveriam ser utilizadas pelos governos para informar e conscientizar a população por intermédio de canais de comunicação, cujos fluxos informacionais circulem sem restrições

entre os envolvidos no processo de descarte, fortalecendo a construção do conhecimento de uma sociedade que deveria ser mais engajada nas questões ambientais, sem abrir mão da tecnologia. A informação ambiental destinada a compreender o e-lixo necessita de canais de comunicação que resultem em conhecimento tanto para o cidadão comum quanto para as organizações envolvidas com o descarte.

9 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sociedade da informação é o resultado de um modo de vida e de produção do século XXI. A tecnologia chegou, se instalou e envolveu importante parcela da população mundial, incluindo a brasileira, em uma rede de informação e comunicação. A indústria tecnológica se reinventa a todo momento disponibilizando ao cidadão comum acesso a equipamentos modernos e não obsoletos - a obsolescência planejada é uma importante estratégia que impacta na produção de mais lixo eletrônico. Mattelart (2002) não deixa esquecer que a revolução de hoje começou num passado não muito distante, em 1939, quando o matemático Alan Turing fora recrutado pelo Serviço de Inteligência Americano para desvendar o segredo das máquinas codificadoras eletromagnéticas Enigma, criadas pela Alemanha no período entreguerras. As contribuições do cérebro eletrônico de Turing foram fundamentais para o desenvolvimento da ciência da computação e, consequentemente, para tudo o que a tecnologia oferece em termos de *softwares* e *hardwares* atualmente.

O grande desafio que se apresenta às gerações presente e futura é estabelecer o equilíbrio necessário entre os aspectos econômicos, sociais e ambientais com vistas ao desenvolvimento sustentável. Assim sendo, a geração de lixo eletrônico merece atenção não só do poder público, que possui o poder legalmente constituído e a responsabilidade pela condução de políticas públicas ambientais, mas da sociedade como um todo, incluindo cívis e empresas.

A população, especificamente, carece de informações sobre os danos e as consequências do descarte incorreto dos resíduos eletroeletrônicos para o ambiente e para a saúde humana, bem como carece de oportunidades para usufruir dos benefícios sociais e econômicos oriundos da reciclagem e do reaproveitamento do lixo eletrônico.

A concepção de uma rede de informação, cujos fluxos de informação sejam significativos e objetivos, é fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade mais reflexiva às necessidades do planeta. O acesso à informação e a participação dos interessados, especialmente o poder público através das políticas públicas, nortearão as mudanças comportamentais e as ações de preservação ao meio ambiente.

Por fim, é necessário considerar que “Um país sem informação é um país sem conhecimento, e um país sem conhecimento é um país sem desenvolvimento econômico e social” (VALENTIM, 2007) e um país sem um ambiente saudável é um país doente e condenado ao fracasso.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C. **Lixo Eletroeletrônico**. Ciência Hoje, São Paulo, v. 53, n. 314, p. 36-40, mai. 2014. Disponível em: http://www.cienciahoje.org.br/revista/materia/id/834/n/lixo_eletroeletronico. Acesso em: 30 mai. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA. **Panorama econômico e desempenho setorial**. São Paulo: ABINEE, 2019. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/programas/50anos/public/panorama/2019/4/>. Acesso em: 07 jul. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO E COMUNICAÇÃO. **Relatório Setorial: inteligência e informação**. São Paulo: BRASSCOM, 2018. Disponível em: <https://brasscom.org.br/relatorio-setorial-brasscom-2018/>. Acesso em: 10 jul. 2019.

BALDÉ, C. P.; FORTI, V.; GRAY, V.; KUEHR, R.; STEGMANN, P. **The Global E-waste Monitor – 2017**. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017. Disponível em: <https://globalewaste.org/>. Acesso em: 10 jul. 2019.

BARRETO, A. A. **Os destinos da ciência da informação: entre o cristal e a chama**. DataGramZero: Revista de Ciência da Informação, Rio de Janeiro, n. 0, dez. 1999. Disponível em: http://www.brapci.inf.br/_repositorio/2010/01/pdf_fe1d6d6708_0007413.pdf. Acesso em: 17 jul. 2019.

BELLUZZO, R. C. B. **Construção de mapas: desenvolvendo competências em informação e comunicação**. 2. ed. Revista e ampliada. Bauru: Cá Entre Nós, 2007.

BELLUZZO, R. C. B; FERES, G. G. **Competência em informação, criatividade e inovação: uma experiência didática sob o enfoque de redes de conhecimento nas organizações**. In: XXV Congresso Brasileiro de Biblioteconomia, Documentação e Ciência da Informação, v. 25, 2013, Florianópolis. Anais [...]. Florianópolis: Febab, 2013. p. 3506-3521.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Brasília, 02 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm. Acesso em: 07 jul. 2019a.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Reciclagem**. [Brasília], [20--]. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/7656-reciclagem>. Acesso em: 10 jul. 2019b.

CARIBÉ, R. C. V. **Subsídios para um sistema de informação ambiental no Brasil**. Ciência da Informação, v. 21, n. 1, p. 40-45, jan./abr. 1992. Disponível em: <http://revista.ibict.br/ciinf/article/view/462/462>. Acesso em: 14 jun. 2019.

CASTELLS, M. **A sociedade em rede**. 6. ed. São Paulo: Paz e Terra, 1999.

CASTELLS, M. **A sociedade em rede: do conhecimento à política**. In: CASTELLS, M.; CARDOSO, G. (org.). A sociedade em rede: do conhecimento à ação política. Lisboa: Imprensa Oficial, 2005, p. 16-30.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Evolução das concentrações de níquel, cádmio, arsênio e chumbo no material particulado na atmosfera de São Paulo (Estação Cerqueira César)**. 2015. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/relatorio-evolucao-metais.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2019.

CHIAVENATO, I. **Gestão de pessoas: o novo papel dos recursos humanos nas organizações**. 4. ed. Barueri: Manole, 2014.

CHOI, C. W. **A organização do conhecimento: como as organizações usam a informação para criar significado, construir conhecimento e tomar decisões**. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2003.

CUNHA, M. B.; CAVALCANTI, C. R. O. **Dicionário de biblioteconomia e arquivologia**. Brasília: Briquet de Lemos, 2008. xvi, 451 p. (Biblioteconomia e Arquivologia).

DAVENPORT, Th. H.; PRUSAK, L. **Conhecimento empresarial: como as organizações gerenciam o seu capital intelectual**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003.

GARCIA, R.; FADEL, B. **Cultura organizacional e as interferências nos fluxos informacionais (IFI)**. In: VALENTIM, M. L. P. (org.). Gestão, mediação e uso da informação. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2010. 393 p.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2010.

ILHARCO, F. **Filosofia da Informação: uma introdução à informação como fundação da ação, da comunicação e da decisão**. Lisboa: Universidade Católica, 2003. 207 p.

JAMBEIRO, O.; SILVA, H. P. **Políticas de informação: digitalizando a inclusão social**. Revista Estudos de Sociologia, Araraquara, v. 9, n. 17, p. 147-169, 2004. Disponível em: <https://periodicos.fclar.unesp.br/estudos/article/view/135/133>. Acesso em: 06 jul. 2019.

LANCASTER, F. W. **O currículo de ciência da informação**. Revista de Biblioteconomia de Brasília, v. 17, n. 1, 1989. Disponível em: <http://hdl.handle.net/20.500.11959/brapci/76606>. Acesso em: 09 jul. 2019.

LAZARTE, L. **Ecologia cognitiva na sociedade da informação**. Ciência da Informação, v. 29, n. 2, nov. 2000. ISSN 1518-8353. Disponível em: <http://revista.ibict.br/ciinf/article/view/886>. Acesso em: 09 jul. 2019.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisa, elaboração, análise e interpretação de dados**. 7. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MATTELART, A. **História da sociedade da informação**. São Paulo: Loyola, 2002. 197p.

MEIRELLES, F. S. **30ª Pesquisa anual do uso de TI nas Empresas, 2019**. São Paulo: FGV EAESP, 2019. Disponível em: <https://eaesp.fgv.br/ensinoeconhecimento/centros/cia/pesquisa>. Acesso em: 11 jul. 2019.

MENDONÇA, A. V. **Campanha espalha caixas coletoras de lixo eletrônico em pontos turísticos do Rio: saiba como fazer o descarte**. G1, 10 jul. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/campanha-espalha-caixas-coletoras-de-lixo-eletronico-em-pontos-turisticos-do-rio-saiba-como-descartar-o-seu-da-forma-correcta.ghtml>. 2018. Acesso em: 24 fev. 2019.

MOLINA, L. G. **Memória organizacional e a constituição de bases de conhecimento**. 2013. 199f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciência da Informação) – Faculdade de Filosofia e Ciências (FFC) – Universidade Estadual Paulista (Unesp), Marília, 2013.

MORIN, E. **O método 3: o conhecimento do conhecimento**. Porto Alegre: Sulina, 1999. 288 p.

OTTONICAR, S. L. C.; FERES, Glória G.; VALENTIM, M. L. P. **Competência em informação no contexto de organizações competitivas**. In: BELLUZZO, R. C. B.; ALMEIDA, D. P. R. (org.). Conhecimento, pessoas e aprendizagem organizacional sob a ótica da competência em informação: uma nova lógica de gestão. Bauru: MMH Informática, 2017. p. 120-152.

RODRIGUES, A. **O negócio bilionário do lixo eletrônico**. Isto É, São Paulo, 17 jun. 2015. Seção Economia e Negócios. Disponível em: https://istoe.com.br/edicao/852_A+DIETA+DO+DNA/. Acesso em: 16 jul. 2019.

SILVA, E. L.; MENEZES, E. M. **Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação**. 4. ed. Florianópolis: UFSC, 2005. Disponível em: https://projetos.inf.ufsc.br/arquivos/Metodologia_de_pesquisa_e_elaboracao_de_teses_e_dissertacoes_4ed.pdf. Acesso em: 04 mai. 2019.

TAKAHASHI, T. (org.). **Sociedade da informação no Brasil: livro verde**. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2000. 231 p. Disponível em: <https://www.governodigital.gov.br/documentos-e-arquivos/livroverde.pdf>. Acesso em: 05 jul. 2019.

TARAPANOFF, K. (org.) **Inteligência, informação e conhecimento em corporações**. Brasília: IBICT, UNESCO, 2006, 456 p.

TARGINO, M. G. **Informação ambiental: uma prioridade nacional?** Informação & Sociedade, João Pessoa, v. 4, n. 1, p. 38-61, jan./dez. 1994. Disponível em: <https://search.proquest.com/docview/1494029049/AD284D02B54246EEPQ/1?accountid=8112#>. Acesso em: 28 jul. 2019.

TAVARES, C.; FREIRE, I. M. **Informação ambiental no Brasil: para quê e para quem**. Perspectivas em Ciência da Informação, v. 8, n. 2, p. 208-215, nov. 2007. Disponível em: <http://portaldeperiodicos.eci.ufmg.br/index.php/pci/article/view/369/190>. Acesso em: 14 jun. 2019.

TRIVIÑOS, A. N. S. **Introdução à pesquisa em ciências sociais: a pesquisa qualitativa em educação**. São Paulo: Atlas, 1987.

VALENTIM, M. L. P. **As organizações e a sociedade da informação – I**. 2007. Disponível em: https://www.ofaj.com.br/colunas_conteudo.php?cod=283. Acesso em: 17 jul. 2019.

VALENTIM, M. L. P. (org.) **Informação e conhecimento em organizações complexas**. Gestão da informação e do conhecimento no âmbito da Ciência da Informação. São Paulo: Polis: Cultura Acadêmica, 2008. p. 11-25.

VALENTIM, M. L. P. (org.). **Ambientes e fluxos de informação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2010, p. 13-22. 282 p.

YAFUSHI, C. A. P. **A Competência em informação para a construção de conhecimento no processo decisório: estudo de caso na Duratex de Agudos (SP)**. Dissertação (Mestrado em Ciência da Informação) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Filosofia e Ciências, 2015. Marília, 2015. 232 f.

APLICAÇÃO SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA NO PROCESSO DE SECAGEM DO ABIU

Data de aceite: 24/06/2020

Nathalia Cristina Ramos Lima

Universidade Federal do Maranhão,
São Luís – MA.

Julles Mitoura dos Santos Junior

Universidade Estadual de Campinas,
Campinas – SP.

Emilio Émerson Xavier Guimarães Filho

Universidade Federal do Maranhão,
São Luís – MA.

Ronaldo Maison Martins Costa

Universidade Federal do Maranhão,
São Luís – MA.

Audirene Amorim Santana

Universidade Federal do Maranhão,
São Luís – MA.

RESUMO: O abiu é uma fruta nativa da Amazônia central e Mata Atlântica. É um fruto com alto teor de umidade (95,2% b.u.), mas como consequência, baixa energia de ativação (22,62 kJ/mol) comparada a outras frutas da literatura. Esses resultados foram obtidos através da Equação de Arrhenius e a sua linearização, encontrando também coeficientes de difusividade efetiva ($7,839 - 13,255 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Foram feitos ajuste de três modelos para a cinética de secagem para as temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C, o que apresentou melhor

resultado para o coeficiente de determinação ($R>0,99$) foi o modelo de Dois Termos. Quanto ao comportamento das curvas cinéticas, o aumento na temperatura de secagem gera uma inclinação na curva e uma aceleração na velocidade de retirada de água do produto, evidenciando que a variação da umidade de equilíbrio do abiu atinge um comportamento constante mais rápido em temperaturas mais elevadas de processamento.

PALAVRAS-CHAVE: Pouteria caitito, secagem, difusividade efetiva.

SIMULTANEOUS APPLICATION OF HEAT AND MASS IN THE ABIU DRYING PROCESS

ABSTRACT: Abiu is a fruit native to the central Amazon and Atlantic Forest. It is a fruit with a high moisture content (95.2% b.u.), but as a consequence, low activation energy (22.62 kJ / mol) compared to other fruits in the literature. These results were obtained through the Arrhenius Equation and its linearization, also finding effective diffusivity coefficients ($7.839 - 13.255 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Adjustment of three models was made for drying kinetics for temperatures of 40°C, 50°C and 60°C, which showed the best result for the coefficient of determination ($R> 0.99$) was the Two Terms model. As for the behavior of the kinetic curves, the increase in the drying temperature generates a slope in the

curve and an acceleration in the speed of water withdrawal from the product, showing that the variation in the abiu equilibrium humidity reaches a faster constant behavior at higher temperatures processing.

KEYWORDS: Pouteria caimito, drying, effective diffusivity.

1 | INTRODUÇÃO

O abiu, *Pouteria caimito* (Ruiz et Pav.) Radlk. Sapotaceae, é uma fruta de originária da Amazônia, sendo cultivado em quase todo país, com destaque para os estados do Pará e Maranhão. A volta da sua popularidade se deve ao interesse pelos sabores diversificados da fruticultura nacional, suas propriedades nutricionais e uso medicinal. A fruta também é cultivada em outros países como Peru, Colômbia, Bolívia, Equador, Venezuela, Costa Rica, Panamá, Nicarágua e nas Guianas. Pode ser consumido fresco, processado em forma suco, geleia ou compota.

A secagem é uma técnica antiga, mas ainda muito popular para conservação de alimentos, pois tem como principal objetivo diminuir prejuízos causados a produtos *in natura*, prolongar a vida útil e disponibilizar o produto ao longo do ano, isso contribui para inibir atividade enzimática e microbiana, deixando o produto mais estável nas prateleiras. Também fornece uma redução em tamanho e custos de transporte (DOYMAZ e TRANSFER, 2017; HORUZ et al., 2018).

Secagem por ar quente/convecção é a técnica de secagem controlada mais utilizada especialmente para a secagem de frutas e vegetais (HORUZ et al., 2018). No entanto, este método tem algumas desvantagens na qualidade do produto, como: baixa capacidade reidratação, escurecimento da cor, textura dura devido ao longo tempo de secagem e menor eficiência de transferência de calor e massa (ASKARI et al., 2009). Porém, ainda é muito utilizada por proporcionar a conservação por mais tempo (DANTAS et al., 2009).

No processo de secagem, é substancial a determinação da umidade de equilíbrio, que remete-nos à situação de equilíbrio termodinâmico, em que a pressão parcial de vapor se iguala a pressão de saturação do líquido contida no sólido (AZEVEDO e ALVES, 2009), e da geometria do sólido, uma vez que este fator é de grande influência nos processos de transferência simultânea de massa e calor. Dessa forma, é possível determinar o comportamento termodinâmico do fenômeno de secagem por meio de modelos matemáticos para o ajuste dos resultados experimentais, visando a obtenção das condições ótimas da conservação do produto (BOTELHO, 2012).

Modelos matemáticos são usados para projetar ou melhorar novos sistemas de secagem ou mesmo para o controle de processo (DOYMAZ, 2017). A determinação do modelo que melhor se adequa ao processo de secagem de um sólido é de suma importância, uma vez que os resultados quantitativos de grandezas termofísicas refletem a termos qualitativos da amostra. Modelos teórico, semi-teórico e empírico são modelos matemáticos recomendados para definir o comportamento de secagem de produtos em camada fina

(TORKI-HARCHEGANI et al., 2016). Entre os modelos matemáticos, os modelos semi-teóricos sugerem um compromisso entre teoria e facilidade de aplicação e tem sido usado por pesquisadores para identificar o comportamento da secagem de produtos. Os modelos semi-teóricos são principalmente derivados da solução direta da segunda lei de Fick (BEIGI e TRANSFER, 2016a).

De acordo com nosso conhecimento e literatura, não houve relatos qualquer sobre o estudo da cinética de secagem e difusividade térmica. Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo determinar o comportamento da umidade de equilíbrio do abiu, em função do tempo e das propriedades do meio, tais como temperatura, umidade relativa e velocidade de circulação da corrente de aquecimento.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Abiu (*Pouteria caitito* (Ruiz et Pav.) Radlk. Sapotaceae) foram adquiridos em uma propriedade local, na região metropolitana da cidade de São Luís - MA. As principais características desta fruta, determinada de acordo com a AOAC (2006), foram (em base úmida): teor de umidade de $95,27 \pm 0,31\%$, proteína de $0,90 \pm 0,07\%$, lipídeos de $0,13 \pm 0,04\%$, cinzas de $0,30 \pm 0,07\%$, carboidratos de $3,40 \pm 0,27\%$, açúcares totais de $14,09 \pm 0,13\%$, açúcares redutores de $5,74 \pm 0,28\%$, acidez titulável de $0,04 \pm 0,00\%$ de ácido cítrico, pH de $5,88 \pm 0,10$, sólidos solúveis totais de $14,98 \pm 0,30$ °Brix e teor de vitamina C de $6,08 \pm 0,17$ mg/100g.

2.2 Cinética de secagem e modelagem em camada fina

Os frutos de abieiro foram inicialmente lavados com água corrente e cortado em quatro partes simétricas, no qual apenas $\frac{1}{4}$ da fruta foi utilizada. O procedimento foi realizado em triplicata em uma estufa com circulação forçada de ar (Novatecnica, NT703, Brasil), nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, sendo pesadas nos intervalos de 2 a 60 minutos, até que as massas das amostras atingissem um delta de variação de 0,01 g, indicando o equilíbrio, determinado em uma balança digital (Shimadzu, BL320H, Brasil).

Para determinar o melhor modelo para descrever o comportamento da secagem de fatias de abiu, cinco modelos matemáticas foram utilizadas (Tabela 1). A razão de umidade foi calculada a partir da Equação (1).

$$X_e = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (1)$$

Onde: X_e é a razão de umidade, m_u , m_s são conteúdo de umidade a qualquer momento durante a secagem, teor de umidade inicial e final em g de água/g de matéria seca, respectivamente.

Para a determinação dos parâmetros dos modelos, utilizou-se a metodologia de regressão não-linear para ajustar os dados experimentais de umidade de equilíbrio com os resultados dos modelos, variando os coeficientes das equações, utilizando o *software* Matlab versão 2013b. Os termos usados para avaliar o bom ajuste foram o coeficiente de correlação (R^2) e a raiz da soma do erro médio (RMSE). O mais alto R^2 e os valores mais baixos de RMSE (Equação 2) indicam o melhor modelo (ZAREIN et al., 2015). Outro parâmetro é que o erro relativo médio (MRE) (Equação 3) entre os dados experimentais e calculados seja mínimo.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{X_e - X_e^*}{X_e} \right|^2} \quad (2)$$

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{X_e - X_e^*}{X_e} \right| \quad (3)$$

Onde: X_e^* representa a umidade de equilíbrio predita pelos modelos de ajuste. De forma geral, é considerado que valores de desvio relativo médio abaixo de 10% indicam um razoável ajuste para os dados (AGUERRE et al., 1986).

A difusividade efetiva de massa (D_{ef}), que estima a migração de água por difusão seguindo a Lei de Fick, é apresentado na Equação (4).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla(D_{ef} \nabla X) \quad (4)$$

Modelo	Equação	Referência
Lewis	$X = X_e + (X_o - X_e)e^{-k_1 t}$	(Van Den Berg, 1985)
Weibull	$X = X_e + (X_o - X_e)e^{-\frac{t}{k_1}}$	(Brunauer et al., 1940)
Henderson-Pabis	$X = X_e + (X_o - X_e)k_1 e^{-k_2 t}$	(Lomauro et al., 1985)
Aprox. Difusão	$X = X_e + (X_o - X_e)k_1 e^{-k_2 t} + (1 - k_1)e^{-k_2 k_3 t}$	(Henderson, 1952)
Dois termos	$X = X_e + (X_o - X_e)(k_1 e^{-k_2 t} + k_3 e^{-k_2 k_3 t})$	(Halsey, 1948)

Tabela 1. Modelos empíricos para o ajuste das curvas da cinética de secagem.

O abiu é uma fruta que apresenta forma geométrica esférica, dessa forma, o modelo matemático da difusão líquida com a solução para a forma geométrica esférica foi ajustado aos dados obtidos experimentalmente. Considerando que o raio inicial da fruta se manteve constante durante o processo de secagem, a Equação (5) foi utilizada para a obtenção do coeficiente de difusividade efetiva.

$$X(t) = X_e + (X_e - X_o) \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{\left(\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{r^2}\right)} \quad (5)$$

Utilizando a equação de Arrhenius (Equação 6), foi possível avaliar a relação do aumento do coeficiente de difusividade com as variações de temperatura. Linearizando a equação de Arrhenius e aplicando uma regressão linear de dados para as temperaturas e os respectivos coeficientes de difusividade efetiva, os coeficientes da expressão de Arrhenius foram obtidos através da Equação (7).

$$D_{ef} = D_o e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (6)$$

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_o) - \frac{Ea}{RT} \quad (7)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados experimentais para a umidade de equilíbrio do abiu como função do tempo de residência destas no secador e a temperatura do ar aplicada para a secagem.

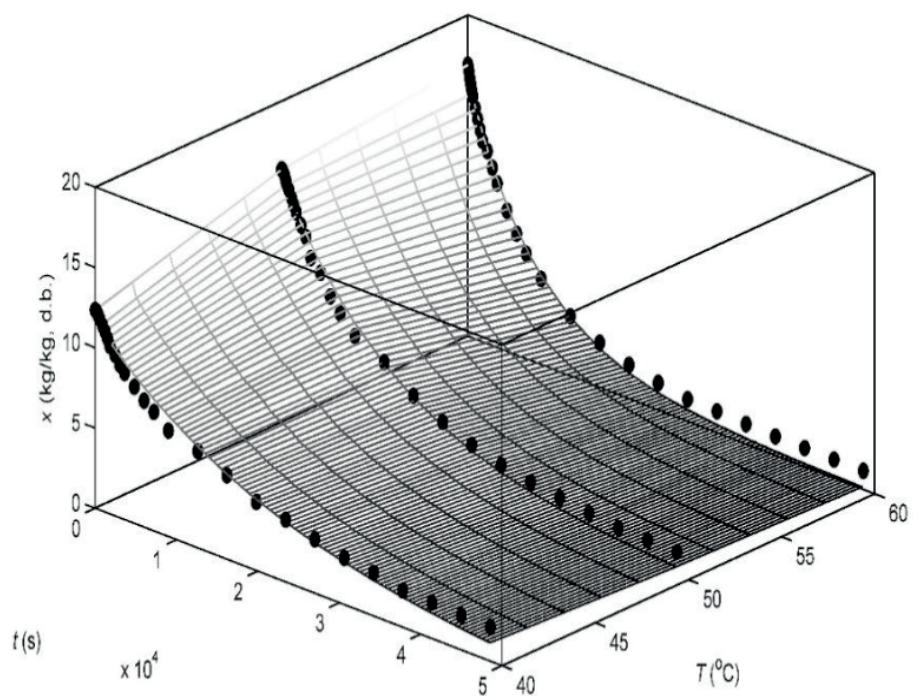


Figura 1. Valores experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio do abiu (●) e calculados (malha) pelo modelo de Dois Termos.

O aumento da temperatura do processo de secagem provocou o efeito de inclinação mais acentuado para menores intervalos de tempo no início do processo, fazendo com que a variação da umidade de equilíbrio do abiu atingisse comportamento constante mais rápido comparado com os resultados obtidos para menores temperaturas de processamento. Dessa forma, o aumento da temperatura tende a diminuir o tempo de secagem evidenciando a maior velocidade de retirada de água do produto (COSTA et al., 2011), ou seja, a transferência de calor e massa dentro das amostras foi mais rápida a maior temperatura de secagem. Estas condições podem criar uma grande diferença de pressão de vapor entre o centro e a superfície dos produtos, resultando em uma difusão mais rápida do vapor de água (BEIGI, 2016b; TORKI-HERCHAGANI et al., 2016; HORUZ et al., 2017).

O tempo de secagem variou entre 13 e 9 horas para reduzir o conteúdo de umidade de fatias de abiu de 17,7 a 0,98 (kg/kg, b.s) em diferentes temperaturas. Segundo Beigi (2016a), o tempo de secagem de materiais agrícolas é afetado por fatores intrínsecos (como atividade de água e pH), técnicas e condições de secagem, quantidade de umidade inicial e final do produto e exigências do cliente.

Dados experimentais de secagem de abiu foram convertidos em razão de umidade e ajustados a cinco modelos semi-empíricos (Tabela 3).

A regressão não linear foi aplicada para determinar os parâmetros dos modelos. Os resultados estatísticos de todos os modelos, incluindo as constantes da taxa de secagem (k) e os critérios de comparação usados para avaliar a adequação do ajuste [coeficiente de determinação (R^2) e erro quadrático médio (RMSE)]. O melhor modelo para descrever o comportamento de secagem de fatias de abiu foi selecionado com base nos valores mais altos de R^2 e os mais baixos de RMSE. Verificou-se que todos os modelos empregados descrevem bem os resultados experimentais, tendo em vista que para ambos os modelos, os R^2 são superiores a 0,99 e RMSE inferior a 5%. De acordo com os conceitos supracitados, o modelo de Dois Termos apresentou coeficientes de determinação mais próximos de 1 para todas as condições analisadas, dessa forma, este é o modelo que melhor ajusta os resultados experimentais.

Modelo	Parâmetros	40°C	50°C	60°C
Lewis	k^1	8,55E-05	9,51E-05	1,49E-04
	R^2	0,998	0,999	1,000
	RMSE	0,054	0,037	0,026
Weibull	k^1	11690,2	10510,35	6707,375
	R^2	0,998	0,999	1,000
	RMSE	0,054	0,037	0,026
Henderson-Pabis	k^1	0,989	1,000	0,968
	k^2	8,52E-05	9,51E-05	1,44E-04
	R^2	0,998	0,999	1,000
	RMSE	0,051	0,037	0,014

Aprox. Difusão	K^1	0,981	1,023	0,972
	K^2	9,52E-05	1,18E-04	1,23E-04
	K^3	1,325	1,319	2,543
	R^2	0,998	0,999	1,000
	RMSE	0,051	0,037	0,014
Dois Termos	K^1	0,013	0,484	0,533
	K^2	9,94E-01	9,72E-05	1,47E-04
	K^3	9,89E-01	5,16E-01	4,36E-01
	K^4	8,52E-05	1,41E-04	1,41E-04
	R^2	0,998	0,999	1,000
	RMSE	0,050	0,040	0,010

Tabela 3. Coeficientes de ajuste dos modelos empregados para a cinética de secagem e validação estatística dos resultados.

Os valores de R^2 e RMSE do modelo de Dois Termos variaram de 0,998 a 1,000 e 0,001 a 0,005, respectivamente. O comportamento de um processo de secagem típico é sigmoidal, pois tem os períodos de aquecimento, taxa constante e taxa de decrescente. Como o modelo de Dois Termos foi bem adaptado à cinética de secagem do abiu, ele pode ser usado para descrever o comportamento total da secagem (Figura 1).

Nos processos de secagem, a energia de ativação é um indicativo do grau de difusividade de água de um produto, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto, pois menor será a energia necessária para a remoção da água livre no produto na forma de vapor (De OLIVEIRA et al., 2014).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos utilizando a Equação (6) para a difusividade efetiva de água do abiu nas respectivas temperaturas de operação. O coeficiente de difusividade efetiva apresentou função direta da temperatura de operação. O aumento da temperatura provocou o aumento do coeficiente de difusividade do abiu, pois este parâmetro indica a facilidade com que a água é removida do material (OLIVEIRA et al., 2006), ou seja, a difusividade aumentou com o aumento da temperatura do ar por causa da resistência do fluido em fluir e aumentar a atividade das moléculas de água em altas temperaturas. Este fenômeno poderia facilitar a difusão de moléculas de água nos capilares do produto (BEIGI e TRANSFER, 2016b; TORKI-HARCHEGANI et al., 2016). Os resultados estão muito próximos dos apresentados na literatura para outros tipos de produtos, onde essas diferenças podem vir do tipo e forma do produto e geométrica, umidade inicial e final, propriedades físicas e químicas, tipo de secador e pré-tratamentos (TORKI- HERCHAGANI et al., 2016).

T(°C)	Def (m ² /s) x 10 ⁻¹⁰	MRE (%)	E _a (kJ/mol)
40	7,839	6,453	
50	8,564	8,424	22,62
60	13,255	9,034	

Tabela 4. Coeficientes de difusividade efetiva do abiu em função da energia de ativação para obtenção do teor de água de equilíbrio.

Os valores de energia de ativação (E_a) das fatias de abiu secas foram calculados pelo uso da difusividade efetiva, difusividade térmica e taxa de secagem constante obtida a partir do melhor modelo, usando a regressão linear da equação de Arrhenius apresentado na Equação (7). O valor calculado de E_a está mostrado na Tabela 4. Este valor é inferior ao apresentado por Demiray et al. (2012) ao avaliar a cinética de secagem para as fatias de tomate, o que é válido, pois segundo (KAYA e KAHYAOGLU, 2006), a energia de ativação tende a diminuir com a elevação do teor de água inicial do produto durante a secagem. Entretanto, o abiu possui uma quantidade inicial de água alta em sua estrutura (95,2 % b.u), fazendo com que a energia de ativação seja menor quando comparada a energia de ativação da cinética de secagem das fatias de tomate (DEMIRAY et al., 2017).

A energia de ativação para o abiu é de 22,62 kJ/mol, valor abaixo do obtido para a análise da nectarina. Na pesquisa do Araujo (2005) verificou-se que a energia de ativação para a nectarina *in natura* é de 32,61 kJ/mol. As frutas apresentam valores para a umidade um pouco parecida, mas o abiu possui mais água em sua estrutura (95,2 % b.u) que a nectarina (86,79 % b.u) e a energia de ativação tende a diminuir com a elevação do teor de água inicial do produto durante a secagem (KAYA e KAHYAOGLU, 2006), devido a isso, o abiu apresenta menor energia de ativação que a nectarina.

A Figura 2 apresenta a linearização da equação de Arrhenius para o conjunto de dados experimentais acompanhado do erro de ajuste.

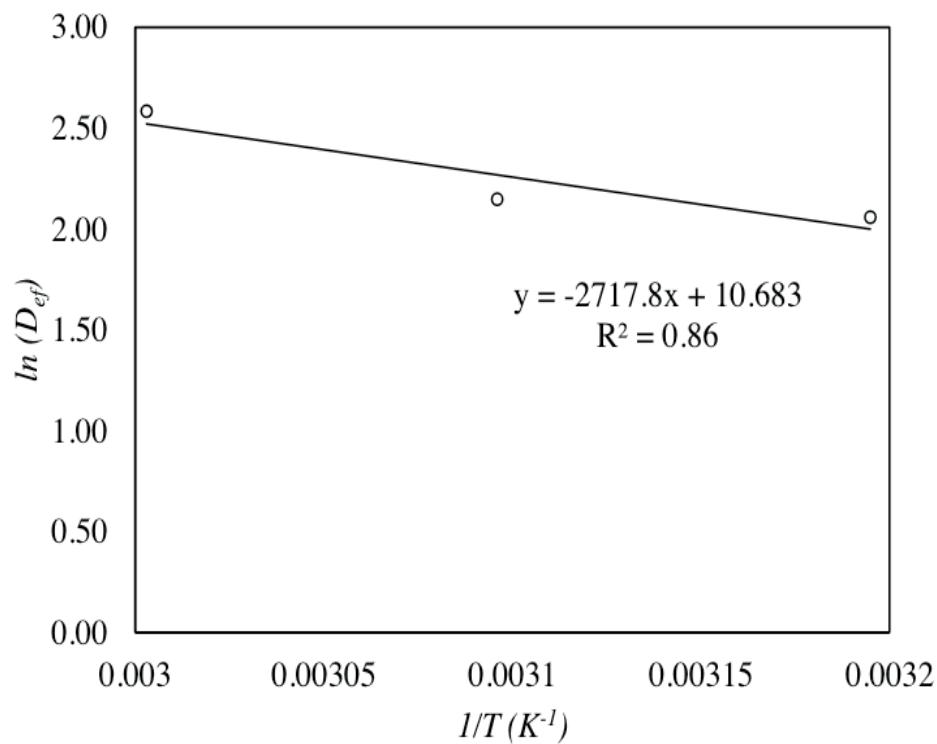


Figura 2. Linearização da equação de Arrhenius para obtenção da energia de ativação.

4 | CONCLUSÕES

A cinética de secagem do abiu comportou-se de forma adequada para um produto com

alto conteúdo de umidade, onde as curvas que descrevem este processo apresentaram equilíbrio para longos tempos de operação, aproximadamente 13 horas. O modelo exponencial que se ajustou melhor os dados experimentais de secagem ($R^2 > 0,99$) foi o de Dois Termos, permitindo a determinação dos coeficientes de difusão efetivo ($7,839 - 13,255 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

Os valores dos coeficientes de difusão aumentaram com a temperatura, obedecendo ao mesmo comportamento reportado na literatura. A dependência do coeficiente de difusão efetivo da água com a temperatura foi relacionada através de uma expressão exponencial, permitindo obter o valor de energia de ativação, que foi comparada a de outro autor.

REFERÊNCIAS

- AGUERRE, R.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. **Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms**. Journal of Food Science, v. 51, n. 6, p. 1547-1549, 1986. ISSN 0022-1147.
- ARAUJO, E. A. F. **Estudo do processo de desidratação osmotica e secagem de nectarian (Prunus persica)**. 2005.
- ASKARI, G.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. J. D. T. **An investigation of the effects of drying methods and conditions on drying characteristics and quality attributes of agricultural products during hot air and hot air/microwave-assisted dehydration**. v. 27, n. 7-8, p. 831-841, 2009. ISSN 0737-3937.
- AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Engenharia de processos de separação**. 2^a edição, 2009.
- BEIGI, M. J. H.; TRANSFER, M. **Hot air drying of apple slices: dehydration characteristics and quality assessment**. v. 52, n. 8, p. 1435-1442, 2016a. ISSN 0947-7411.
- _____. **Influence of drying air parameters on mass transfer characteristics of apple slices**. v. 52, n. 10, p. 2213-2221, 2016b. ISSN 0947-7411.
- BOTELHO, F. M. **Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de Coffea canephora**. 2012.
- BRUNAUER, S. et al. **On a theory of the van der Waals adsorption of gases**. v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940. ISSN 0002-7863.
- COSTA, L. M. et al. **Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, n. 10, p. 1089-1097, 2011. ISSN 1415-4366.
- DANTAS, T. et al. **Estudo da transferência de calor e massa e da cinética de secagem em placas planas de batata inglesa (Solanum Tuberosum L.)**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, MG, 2009.
- DE OLIVEIRA, D. E. C. et al. **Obtenção e modelagem das isotermas de dessorção e do calor isostérico para sementes de arroz em casca**. v. 42, n. 3, p. 203-210, 2014. ISSN 1984-5529.
- DEMIRAY, E. et al. **Drying kinetics of onion (Allium cepa L.) slices with convective and microwave drying**. v. 53, n. 5, p. 1817-1827, 2017. ISSN 0947-7411.
- DOYMAZ, İ. J. H.; TRANSFER, M. **Drying kinetics, rehydration and colour characteristics of convective hot-air drying of carrot slices**. v. 53, n. 1, p. 25-35, 2017. ISSN 0947-7411.

HALSEY, G. J. T. J. O. C. P. **Physical adsorption on non-uniform surfaces**. v. 16, n. 10, p. 931-937, 1948. ISSN 0021-9606.

HENDERSON, S. J. A. E. **A basic concept of equilibrium moisture**. v. 33, p. 29-32, 1952.

HORUZ, E. et al. **Simultaneous application of microwave energy and hot air to whole drying process of apple slices: drying kinetics, modeling, temperature profile and energy aspect**. v. 54, n. 2, p. 425-436, 2018. ISSN 0947-7411.

KAYA, S.; KAHYAOGLU, T. **Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed**. Journal of Food Engineering, v. 76, n. 2, p. 139-147, 2006. ISSN 0260-8774.

LOMAURO, C.; BAKSHI, A.; LABUZA, T. P. J. L.-W. U. T. **Evaluation of food moisture sorption isotherm equations**. Part I. Fruit, vegetable and meat products. v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.

OLIVEIRA, R. A. D.; OLIVEIRA, W. P. D.; PARK, K. J. **Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória**. Engenharia Agrícola, 2006. ISSN 0100-6916.

TORKI-HARCHEGANI, M. et al. **Dehydration characteristics and mathematical modelling of lemon slices drying undergoing oven treatment**. v. 52, n. 2, p. 281-289, 2016. ISSN 0947-7411.

VAN DEN BERG, C. **Development of BET-like models for sorption of water on foods, theory and relevance**. In: (Ed.). Properties of water in foods: Springer, 1985. p.119-131.

ZAREIN, M.; SAMADI, S. H.; GHOBADIAN, B. J. J. O. T. S. S. O. A. S. **Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices**. v. 14, n. 1, p. 41-47, 2015. ISSN 1658-077X.

CAPÍTULO 10

BIOCONTROLE DO ÓLEO ESSENCIAL DE *ORIGANUM VULGARE* FRENTE ÀS LARVAS DE *Aedes aegypti* (DIPTERA: CULICIDAE)

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 05/03/2020

Juliana de Sousa Figueiredo

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/7420597242329390>

Felipe Pereira da Silva Santos

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/3438919572932445>

Matheus Oliveira do Nascimento

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/4719205031073545>

Patrícia e Silva Alves

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/0766902581240556>

Lucas Mendes Feitosa Dias

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/8699075673326621>

Layana Karine Farias Lima

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/3153807972328871>

Aline Aparecida Carvalho França

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/2686904771955300>

Edymilaís da Silva Sousa

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/6064977920675093>

Pedro Vitor Oliveira Silva Furtado

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/0437896358926815>

Veruska Cavalcanti Barros

Universidade Federal do Piauí, Departamento de Parasitologia e microbiologia, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/9073798312880036>

José Luíz Silva Sá

Universidade Estadual do Piauí, Departamento de Química, Teresina - PI.

<http://lattes.cnpq.br/8170739079028304>

RESUMO: O *Origanum vulgare* (orégano), pertence à família Lamiaceae, uma planta aromática conhecida pelo seu uso na culinária e propriedades medicinais. Seu óleo essencial, obtido por hidrodestilação, foi testado em larvas do mosquito *Aedes aegypti* e no ensaio de inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), afim de elucidar se a toxicidade ocorre por esse mecanismo, uma vez que esta enzima desempenha um papel fundamental na função neuromuscular dos insetos. Os constituintes químicos do óleo essencial de *O. vulgare* (OEOV) foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas (CG-EM), cujos majoritários são: Terpinen-4-ol (52,54%); Carvacrol (12,96%); γ -terpineno (8,27%); Timol (6,82%) e o β -cariofileno (5,89%). O OEOV inibiu a AChE em 28,34 e 73,19%, nas concentrações de 0,0625 e 1 mg mL⁻¹, com uma IC_{50} de 0,2029 mg mL⁻¹. Na atividade biocida realizada com larvas do *A. aegypti* no 3º e 4º estágio larval o OEOV apresentou concentrações letais (CL_{50}) de 85,730 e 85,193 ppm em e CL_{90} 143,524 e 138,170 ppm em 24 e 48 horas respectivamente. Dessa maneira, os resultados observados no presente trabalho demonstraram que o OEOV é promissor agente biocida contra larvas do 3º e 4º estágio de desenvolvimento do *A.aegypti*, onde se pode sugerir que a inibição da enzima acetilcolinesterase pode atuar como um dos mecanismos para esses resultados, tornando-os favoráveis para continuidade e o aprimoramento de futuros testes nessa linha de pesquisa.

PALAVRAS-CHAVE: *Origanum vulgare*, acetilcolinesterase, terpenos, arboviroses, larvicida.

BIOCONTROLE OF ESSENTIAL OIL OF ORIGANUM VULGARE IN FRONT OF *Aedes aegypti* LARVES (DIPTERA: CULICIDAE)

ABSTRACT: The oregano (*Origanum vulgare*), belongs to family Lamiaceae, an aromatic plant known for its use in cooking and medicinal properties. Its essential oil obtained by hydrodistillation was tested in larvae of the mosquito *Aedes aegypti*, and in inhibition of acetylcholinesterase (AChE), in order to elucidate whether the toxicity occurs through this mechanism, since this enzyme plays a fundamental role in neuromuscular function of insects. The chemical constituents of the essential oil of *O. vulgare* (OEOV) were identified by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), whose majority are: Terpinen-4-ol (52.54%); Carvacrol (12.96%); γ -terpinene (8.27%); THYMOL (6.82%) and β -caryophyllene (5.89%). The OEOV inhibited AChE in 28.34 and 73.19%, in concentrations of 0.0625 and 1 mg mL⁻¹, with an IC_{50} of 0.2029 mg mL⁻¹. The biocidal activity performed with larvae of *A. aegypti* in 3º and 4º larval stage the OEOV presented Lethal Concentration (LC_{50}) of 85,730 and 85,193 ppm and (LC_{90}) 143,524 e 138,170 ppm, in periods of 24 and 48 hours. In this way, the results observed in the present study demonstrated that the OEOV is promising biocidal agent against larvae of the 3rd and 4th stage of development of *A.aegypti*, it suggests that

inhibition of the enzyme acetylcholinesterase act as one of the mechanisms for these results, making them favorable for continuity and improvement of future tests in this line of research.

KEYWORDS: *Origanum vulgare*, acetilcolinesterase, terpenes, arboviroses, larvicidal.

1 | INTRODUÇÃO

Origanum vulgare (Lamiaceae) conhecido como orégano, uma planta aromática originária da Europa e Ásia Central e comercializada como tempero na preparação de alimentos (MORSHEDLOO et al., 2018; DAVIDENCO et al., 2017). Estudos relatam a utilização dessa espécie na medicina popular para problemas digestivos e inflamatórios (KHAN et al., 2018; SARIKURKCU et al., 2015; SUZUKI et al., 2015; GULLUCE et al., 2012;) por suas folhas serem ricas de compostos como flavonoides, taninos e terpenoides voláteis e outros constituintes (PEZZANI, VITALINI e IRITI, 2017), os quais são saudáveis para a saúde humana por possuírem propriedades antioxidantes (GARCIA BELTRÁN et al., 2020), anti-inflamatória (HAN e PARKER, 2017), antibacteriana (PRADEBON BRONDANI et al., 2018) antifágica (CAMILLETTI et al., 2016), antiviral (ZHANG et al., 2014) larvicida (GOVINDARAJAN et al., 2016) entre outras atividades, como também, protegem os alimentos do apodrecimento (ENGEL et al., 2017; BARBOSA et al., 2020).

O *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae), é um mosquito (artrópode) arboviral que através da picada transmite vírus da dengue, zika, febre amarela e chikungunya (RUEDA et al., 2018; SANTOS et al., 2018; MUNUSAMY et al., 2016; WHO, 2015; MS, 2015). Sua transmissão ocorre, preferencialmente, em regiões urbanas tropicais, subtropicais e semiurbanas de todo o mundo, por serem ambientes que fornecem condições favoráveis a sua proliferação e desenvolvimento, como também, possuem um alto poder de adaptação ambiental (ALI, GOPALAKRISHNAN e VENKATESALU, 2018; MENDES et al., 2017; PLIEGO, VELÁZQUEZ-CASTRO e COLLAR, 2017).

Nos últimos anos foi registrado um acentuado aumento das arboviroses transmitidas pelo *A. aegypti* no Brasil, e em outros países tropicais, essas doenças causam um impacto negativo na saúde pública e na economia mundial (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2019; ALI; GOPALAKRISHNAN e VENKATESALU, 2018; WHO, 2012). Assim, medidas de controle do mosquito são as ferramentas utilizadas a fim de evitar a sua proliferação e a disseminação dessas doenças. Segundo, Govindarajan *et al.* (2016) os agentes larvicidas contribuem significativamente para diminuir a densidade dos mosquitos em seus locais de reprodução antes de chegarem a fase adulta.

Nesse cenário, os Óleos Essenciais (OE), constituídos por terpenos voláteis, surgem como uma alternativa para o controle de mosquitos, devido à sua disponibilidade e segurança ambiental (MENDES et al., 2017; BEZERRA-SILVA et al., 2016; PAVELA e BENELLI, 2016). Esse controle vai desde a inibição da ovoposição, ação larvicida, inseticida e repelente, por ação desses constituintes bioativos quimicamente, que também possuem potencial de inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE) e podem causar um aumento da acetilcolina,

que leva à paralisia e morte dos insetos (THONGWAT et al., 2017; MIYAZAWA, WATANABE e KAMEOKA, 1997). Dessa forma, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito do Óleo Essencial de Orégano *vulgare* (OEOV) frente às larvas do *Aedes aegypti* e avaliar a atividade de inibição da enzima acetilcolinesterase.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material vegetal, extração e análise do óleo essencial

As folhas secas e trituradas do orégano (400g) foram adquiridas comercialmente no mercado central do município de Teresina-PI-Brasil, no mês de outubro de 2017. Posteriormente, foram submetidas à extração por hidrodestilação por um período de 4 h, utilizando um aparelho de tipo Clevenger, a 60°C, conforme metodologia adaptada de SIMÕES et al., (2004). Em seguida o óleo obtido foi seco em sulfato de sódio anidro, filtrado e armazenado em frascos âmbar sob refrigeração.

A análise do OEOV foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), utilizando-se um equipamento Shimadzu, com coluna capilar Restek GC columns Rtx O^- - 5MS (crossbond O^- 5% diphenil/ 95% dimethyl polysiloxane) (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A análise foi realizada no modo split (10:1) e temperatura do injetor a 250 °C. A programação do forno foi de 50 °C com taxa de 5 °C min^{-1} até 260 °C permanecendo por 10 minutos. O gás hélio com fluxo constante a 3 mL min^{-1} . O tempo total da análise foi 48:50 min e a temperatura da interface foi 250 °C. O espectrômetro de massas operando com ionização por elétrons (EI 70 eV) com faixa de massa m/z 45 a 650 Da e temperatura da fonte de 330 °C. A identificação dos constituintes foi realizada por comparação dos espectros de massas com os da biblioteca Wiley, bem como pela comparação de seus índices de retenção (RI), segundo os valores da literatura (ADAMS, 2007).

2.2 Ensaio de inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE)

O ensaio enzimático de inibição da acetilcolinesterase (AChE) foi realizado conforme a metodologia proposta por Ellman modificado por Rhee et al. (2001), com modificações. Em microplaca foram encubados 25 μL de OEOV (1 - 0,0625 mg mL^{-1}), 50 μL do tampão B (50 mM Tris-HCl pH 8, 0,1% albumina bovina) e 25 μL da enzima AChE (0,22 U mL^{-1}), por 10 minutos a 37 °C. Após esse tempo, adicionou-se 125 μL de DTNB [ácido 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzóico)] em tampão Tris-HCl 50 mM, pH 8, NaCl 0,1M; MgCl₂·6H₂O 0,02 M; e 25 μL de ATCl (Iodeto de acetiliocolina) 15 mM. As absorbâncias foram lidas no tempo inicial e após 5 minutos da adição dos últimos reagentes, em um comprimento de onda de 405 nm em leitor de microplaca ELISA (modelo Polaris; marca Celer biotecnologia S.A). Um branco foi realizado nas mesmas condições substituindo a amostra por metanol em tampão A (50 mM Tris-HCl, pH 8). Os procedimentos foram realizados em triplicata e utilizou-se a Rivastigmina como controle positivo.

A porcentagem de inibição foi calculada através da equação: %inibição = $100 - (A_{\text{amostra}}/A_{\text{branco}}) \times 100$; Onde, A é a variação das absorbâncias, no tempo inicial e final das leituras. A concentração que inibe 50% da enzima (IC_{50}) os dados foram analisados por ANOVA unidirecional seguido do teste de Tukey para estimar diferenças significativas entre os grupos teste e controle com o GraphPad Prism Data Editor para Windows, versão 6.0 (GraphPad Software Inc., San Diego, CA). Um valor de $p < 0,05$ foi considerado estatisticamente significativo.

2.3 Larvas

As larvas de *A. aegypti* foram obtidas a partir de mosquitos adultos, provenientes de Teresina-PI, mantidos em colônia semifechada no Laboratório de Parasitologia e Entomologia Sanitária (LAPES) do Departamento de Parasitologia e Microbiologia, CCS, UFPI, sob condições controladas de temperatura e umidade ($28 \pm 2^\circ\text{C}$ e $70 \pm 10\%$ UR (Umidade Relativa)). As manutenções e os cuidados das colônias de mosquitos seguiram os procedimentos de biossegurança segundo Silva, Silva e Lira (1998).

2.4 Ensaio larvicida

A atividade larvicida do OEOV frente às larvas de *A. aegypti*, foi avaliado seguindo Govindarajan et al. (2016) e WHO (2005), com modificações. Uma solução estoque do OEOV 150 ppm foi preparado em DMSO 1% (v/v) e em água da torneira, desclorada, e em seguida, concentrações menores (30, 60, 90, 120 ppm) foram obtidas da solução estoque por diluição. Um controle foi preparado apenas com DMSO em solução de 1% (v/v). Larvas, do terceiro e/ou quarto estágio larval ($n=60$), foram mantidas em 20 mL das soluções teste e controle sem alimentação. O ensaio foi realizado em triplicata, a mortalidade foi monitorada em 24 e 48 hs. Em seguida, para encontrar os valores da concentração letal média necessária para matar 50% (CL_{50}) e 90% (CL_{90}) da população, foi utilizada a regressão logística baseada no modelo probit a 5% de probabilidade usando o programa IBM SPSS Statistics, versão 20.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obteve-se um rendimento de 1,17% do OEOV. A composição química encontra-se descrita na Tabela 1, onde foi possível caracterizar um percentual de 98,3% dos constituintes presentes no óleo essencial.

Picos	*T.R.	Concentração (%)	Constituintes
1	5,715	2,95	α-terpineno
2	5,944	1,11	Sabineno
3	6,631	8,27	γ-terpineno
4	9,144	1,02	Borneol
5	9,426	52,54	Terpinen-4-ol
6	9,817	3,63	α-terpineol

7	12,759	6,82	Timol
8	12,954	12,96	Carvacrol
9	15,852	5,89	β -cariofileno
10	17,744	1,76	Germacreno
11	19,539	1,35	Espatulenol

Tabela 1. Composição química do óleo essencial de *O. vulgare*. *T.R = Tempo de Retenção.

Por meio da análise cromatográfica foram identificados monoterpenos hidrocarbonetos 12,33% (α -terpineno; Sabineno; γ -terpineno); monoterpenos oxigenados 76,96% (Borneol; Terpinen-4-ol; α -terpineol; Carvacrol; Timol); sesquiterpenos hidrocarbonetos 7,65% (β -cariofileno e germacreno) e sesquiterpeno oxigenado 1,35% (Epatuneol) (Figura 1). Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por Jan et al. (2018); Khan et al. (2018); Mastro et al. (2017) e Sarikurkcu et al., 2015; com o OEOV.

Os principais constituintes voláteis encontrados no óleo essencial, foram: Terpinen-4-ol (52,54 %); Carvacrol (12,96 %); γ -terpineno (8,27 %); Timol (6,82 %) e o β -cariofileno (5,89 %), onde o carvacrol e seu isômero o timol, compostos fenólicos conferem aroma e sabor característico ao orégano (ENGEL et al., 2017; JAN et al., 2018; LUKAS, SCHMIDERER e NOVAK, 2015).

Nesse trabalho, o Terpinen-4-ol (52,54%) foi o constituinte químico mais abundante, pois a variação da composição química do óleo essencial obtido do orégano se deve a fatores como localização geográfica, condições climáticas, forma do plantio, método de extração, manejo das folhas, fatores e características genéticas, ecológicas e ambientais, armazenamento, dentre outros (MORSHEDLOO et al., 2018; OLIVEIRA, et al., 2016; LUKAS, SCHMIDERER e NOVAK, 2015; MORSHEDLOO et al., 2015; COQUEIRO, et al., 2012).

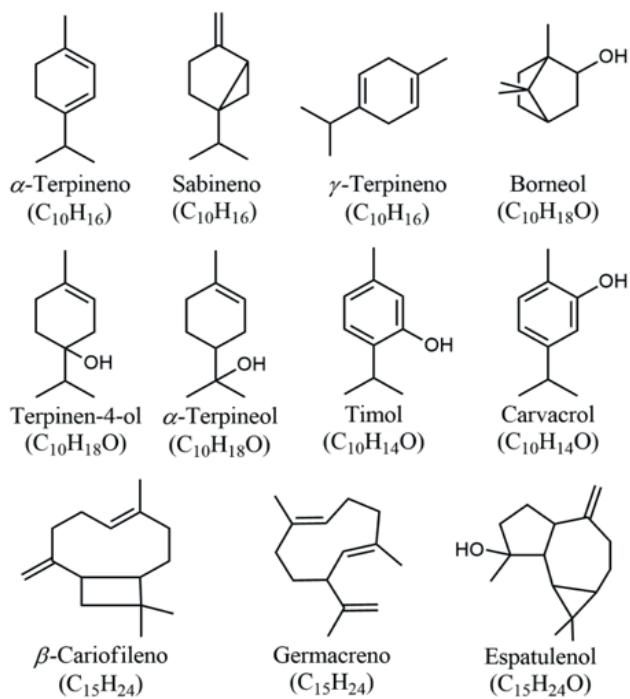


Figura 1. Constituintes químicos encontrados no OE de *Origanum vulgare*. Fonte: Autores

O ensaio larvicida, com o OEOV mostra uma mortalidade larval crescente a partir de 30 ppm, com uma CL_{50} de 85,730 ppm, com 24 hs e uma CL_{50} de 85,193 ppm com 48 hs e CL_{90} 143,524 ppm, com 24 hs e CL_{90} de 138,170 ppm com 48 hs (Figura 2). O OEOV pode ser considerado um bom larvicida de acordo com a proposta de Cheng (2003), pois, classifica substâncias com $CL_{50} < 100$ ppm como ativas e as com valores maiores que 100 ppm inativas.

Em nossos resultados com o OEOV foram maiores em comparação com os encontrados por Leite et al. (2009) que trabalhou com *O. vulgare* o qual apresentou um resultado de 100% de inibição em todas as concentrações (0,2; 0,4; 0,8 mg mL⁻¹ (ppm)) frente as larvas de *A. aegypti*, em contrapartida em novo estudo com o OEOV por Govindarajan et al. (2016) apresentou concentrações letais médias perto das encontradas no presente trabalho, frente às larvas de *Anopheles stephensi* (67,00 ppm), *Anopheles subpictus* (74,14 ppm) *Culex quinquefasciatus* (80,35 ppm) e *Culex tritaeniorhynchus* (84,93 ppm). Nesse mesmo estudo os monoterpenos isolados, carvacrol e terpinen-4-ol de *O. vulgare*, obtiveram CL_{50} menores que o óleo, e o terpinen-4-ol foi mais efetivo contra essas larvas.

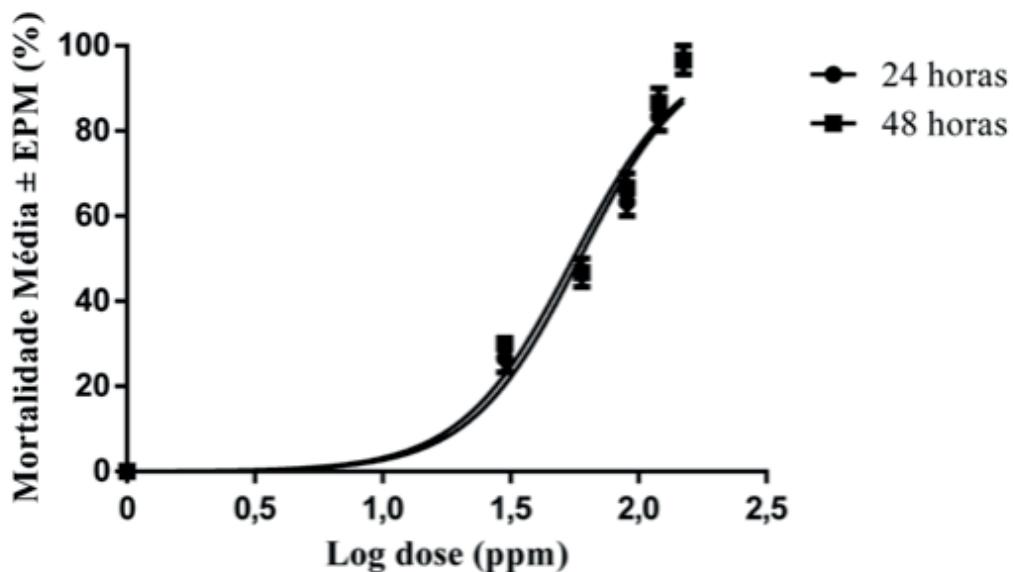


Figura 2. Efeito dose-resposta da atividade larvicida do óleo essencial de *Origanum vulgare* após 24 e 48 h de exposição. Fonte: Dados da pesquisa. CL_{50} : Concentração letal 50% mortalidade, CL_{90} : Concentração letal 90% mortalidade, (*) $p < 0,05$.

Esses achados são relevantes, pois confirmam que a atividade larvicida do OEOV pode estar relacionada ao efeito sinérgico que os monoterpenos presentes no óleo exercem potencializando a atividade, e principalmente ao efeito do seu composto majoritário, o terpinen-4-ol (52,54%), como foi mencionado no trabalho de Govindarajan et al. (2016).

Esse efeito larvicida causado por OEOV está em conformidade com outros óleos obtidos de espécies do gênero *Origanum* relatadas na literatura. Em ensaios semelhantes ao nosso, com larvas de 3º e 4º estágios larvais do mosquito *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae),

Cetin e Yanikoglu (2006) obtiveram, com os óleos essenciais das espécies *Origanum onites* L. e *Origanum minutiflorum* uma CL₅₀ de 24,8 ppm e 61,3 ppm, respectivamente, atribuem esse efeito tóxico às larvas ao carvacrol, principal constituinte desses óleos. Contra essa espécie de mosquito, *Culex pipiens*, El-akhal et al. (2014) obteve uma CL₅₀ de 258,71 mg L⁻¹ e CL₉₀ 580,49 mg L⁻¹ com o óleo essencial da planta *Origanum majorana*.

Em um estudo poposto por López et al. (2018), o OE de *Origanum compactum*, contra larvas do 3º estágio do nematóide parasita *Anisakis simplex*, larvas do 3º estágio, 24 e 48 horas, apresentou uma CL₅₀ de 0,429 mg mL⁻¹ para 24 h e 0,344 mg mL⁻¹ para 48 h. Esse efeito foi atribuído aos compostos majoritários carvacrol e timol, que nas mesmas condições experimentais exibiram alta toxicidade às larvas em baixas concentrações.

Na literatura diversos estudos mostram o potencial larvicida dos óleos essenciais, como em outro estudo realizado por Govindarajan et al. (2013) o óleo essencial de *Ocimum basilicum* (L.) (Lamiaceae) apresentou toxicidade significativa frente a larvas de *Culex tritaeniorhynchus*, vetor da encefalite japonesa, *Aedes albopictus*, vetor da dengue e *A. subpictus*, vetor da malária, com CL₅₀ de 14,01, 11,97 e 9,75 ppm e valores de CL₉₀ de 23,44, 21,17 e 18,56 ppm, respectivamente. O óleo essencial de *Mentha spicata* (Linn.) apresentou alta contração letal média às larvas *C. quinquefasciatus* (62 ppm), *A. aegypti* (56,08 ppm) e *A. stephensi* (49,71 ppm) (GOVINDARAJAN et al., 2012).

Um possível mecanismo de ação tóxica às larvas de mosquitos ocorre por inibição da AChE, mecanismo pelo qual atuam os inseticidas sintéticos, como os organofosforados e carbamatos, estes provocam a fosforilação ou carbamilação do resíduo de serina no sítio ativo da enzima e comprometem a hidrólise da molécula de acetilcolina (ANTHONY et al. 1995). Assim, a inibição da AChE aumenta a concentração de acetilcolina nas sinapses, provocando um aumento dos impulsos nervosos, o que leva à paralisia, por bloqueio neuromuscular e morte do inseto (KARCZMAR, 1998; MIYAZAWA, WATANABE e KAMEOKA, 1997; CHAVASSE e YAP et al., 1997; PADILLA, WILSON e BUSHNELL, 1994).

O OEOV apresentou uma relevante inibição frente a enzima acetilcolinesterase, com até 73,19% de inibição, sendo mais alta concentração testada (1 mg mL⁻¹) e uma CI₅₀ de 0,2029 mg mL⁻¹ (Figura 3). Esses valores são considerados promissores quando comparados com o potente inibidor Rivastigmina (0,01148 mg mL⁻¹), fármaco utilizado no tratamento sintomático da Doença de Alzheimer.

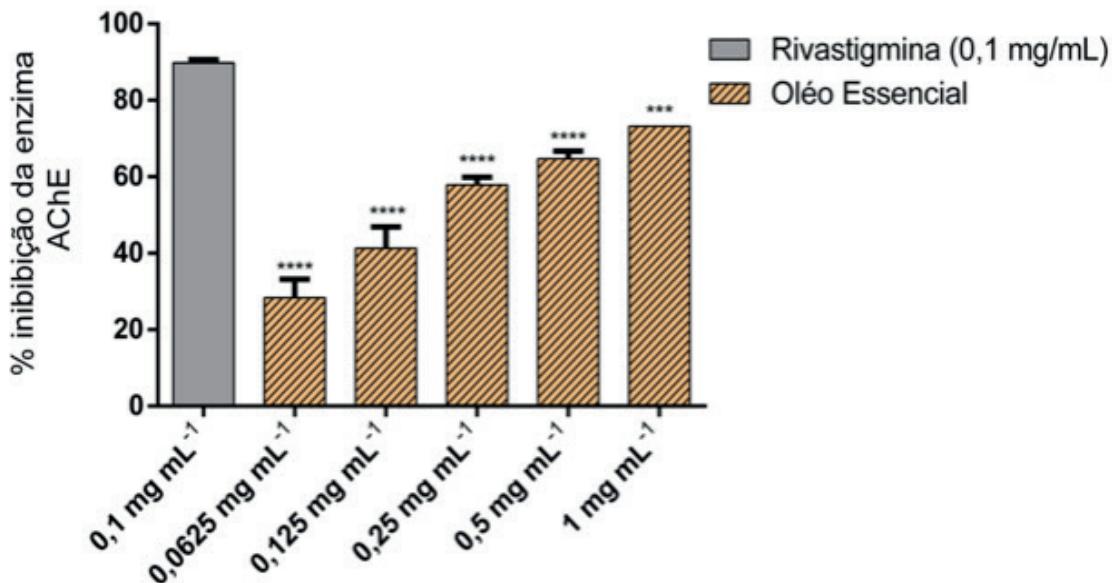


Figura 3. Atividade Anticolinesterásica do OEOV utilizando a rivastigmina (Exelon®) como controle positivo. Fonte: Dados da pesquisa. Os valores representam a média \pm erro padrão da média, n=3 para cada concentração. One way ANOVA, seguida pelo pós-teste de Tukey. ****p \leq 0,0001, ***p \leq 0,001 comparado à rivastigmina (0,1 mg mL⁻¹).

A inibição da enzima AChE pelo OEOV encontrada em nossos estudos está de acordo com outras espécies de *Origanum*. Hajlaoui et al. (2016) que obteve com o óleo essencial de *Origanum majorana* L. uma Cl_{50} em torno de $150,33 \pm 2,02 \mu\text{g mL}^{-1}$, e atribue esse efeito ao seu alto teor de hidrocarbonetos monoterpênicos, e aos monoterpenos tais como o α -pineno ($76,3 \pm 1,27\%$), presentes nesse óleo. Estudos feitos por Loizzo et al. (2009), demonstram excelente inibição da enzima AChE dos óleos essenciais de *Origanum ehrenbergii boiss* e *Origanum syriacum* L. com baixas Cl_{50} de $0,3 \mu\text{g}$ e $1,7 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Carrasco et al. (2016) encontrou baixas concentrações médias de inibição da enzima acetilcolinesterase de óleos de *Origanum vulgare*, com Cl_{50} variando de $56,7$ a $73,7 \mu\text{L EO L}^{-1}$.

Monoterpenos derivados de OE exercem efeito inseticida ao inibirem a AChE (MIYAZAWA e YAMAFUJI, 2005). Aazza, Lyoussi e Miguel (2011), e Benabdallah et al. (2018) relatam que o efeito inibitório da AChE dos óleos essenciais pode ser explicado pela interação hidrofóbica dos monoterpenos com o sítio ativo da enzima, onde os mesmos poderão atuar como inibidores competitivos ou não competitivos, devido à sua hidrofobicidade. O óleo essencial de *Origanum compactum* apresentou uma Cl_{50} de $0,124 \text{ mg mL}^{-1}$, enquanto seus compostos majoritários, os monoterpenos carvacrol e timol apresentaram uma inibição média de $0,113$ e $0,625 \text{ mg mL}^{-1}$, respectivamente, os autores afirmam que essa atividade foi responsável pelos efeitos larvicidas contra *A. simplex* (LÓPEZ et al., 2018).

Além da inibição da AChE timol e carvacrol podem exibir toxicidade às larvas por alteração da permeabilidade da membrana celular e desestabilização das atividades respiratórias e enzimáticas (BOUYAHYA et al. 2017; BAKKALI et al. 2008). Em relação à estrutura-atividade a presença do grupo hidroxila na posição orto no carvacrol confere a esse monoterpeno uma melhor atividade anticolinesterásica que a obtida com timol. (JUKIC et al. 2007; AAZZA, LYOUSSEI e MIGUEL, 2011 ; SEO et al. 2015).

Em estudo realizado por Gómez-rincón et al. (2014), o terpinen-4-ol foi identificado como componente majoritário do óleo essencial de *Melaleuca alternifolia*, cujo efeito biocida sobre larvas de terceiro estágio do nematódeo *A simplex* foi significativo além de alta inibição da AChE. No entanto, isoladamente o terpinen-4-ol não apresentou atividade larvicida, nem inibitória da AChE. Com isso, devido à complexidade química dos OE, é difícil estabelecer qual mecanismo está envolvido na atividade larvicida do OEOV, no entanto, a inibição da AChE pode ser em parte responsável por esse efeito.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados encontrados mostraram que óleo essencial de *O. vulgare* apresenta composição rica em monoterpenos, possui efetiva atividade larvicida sobre *A.aegypti* com CL₅₀ de 85,730 e 85,193 ppm em 24 e 48 horas e CL₉₀ 143,524 e 138,170 ppm em 24 e 48 horas, respectivamente, de exposição ao OE. Pelo menos parcialmente, esse efeito pode ser atribuído a alta inibição da AChE (0,2029 mg mL⁻¹), responsável pelo bloqueio das transmissões neuromusculares com consequente morte das larvas. Esses resultados permitem sugerir que o OEOV como promissor biolarvicida, incentivando na busca de aprimoramento desses testes e de futuros trabalhos nessa área.

REFERÊNCIAS

- AAZZA, S.; LYOUSSE, B.; MIGUEL, M. G. **Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of some commercial essential oils and their major compounds.** Molecules, v. 16, n. 9, p. 7672-90, 2011.
- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry.** 4th ed. Allured publishing corporation Carol Stream, IL, 2007.
- ALI, S. I.; GOPALAKRISHNAN, B.; VENKATESALU, V. **Evaluation of larvicidal activity of *Senecio laetus* Edgew. against the malarial vector, *Anopheles stephensi*, dengue vector, *Aedes aegypti* and Bancroftian filariasis vector, *Culex quinquefasciatus*.** South African Journal of Botany, v. 114, p. 117-125, 2018.
- ANTHONY, N. et al. **Cloning, sequencing and functional expression of an acetylcholinesterase gene from the yellow fever mosquito *Aedes aegypti*.** FEBS letters, v. 368, n. 3, p. 461-465, 1995.
- BAKKALI, F. et al. **Biological effects of essential oils – A review.** Food and Chemical Toxicology, v. 46, n. 2, p. 446-475, 2008.
- BARBOSA, L. N. et al. **Proteomic analysis and antibacterial resistance mechanisms of *Salmonella Enteritidis* submitted to the inhibitory effect of *Origanum vulgare* essential oil, thymol and carvacrol.** Journal of Proteomics, v. 214, p. 103625, 2020.
- BENABDALLAH, A. et al. **Chemical composition, antioxidant activity and acetylcholinesterase inhibitory of wild *Mentha* species from northeastern Algeria.** South African Journal of Botany, v. 116, p. 131-139, 2018.
- BEZERRA-SILVA, P. C. et al. **Evaluation of the activity of the essential oil from an ornamental flower against *Aedes aegypti*: electrophysiology, molecular dynamics and behavioral assays.** PloS one, v. 11,

BOUYAHYA, A. et al. **Chemical composition of *Mentha pulegium* and *Rosmarinus officinalis* essential oils and their antileishmanial, antibacterial and antioxidant activities.** Microbial Pathogenesis, v. 111, p. 41-49, 2017.

BRASIL. Secretaria de Vigilância em Saúde. Ministério da Saúde. **Monitoramento dos casos de dengue, febre de chikungunya e doença aguda pelo vírus Zika até a Semana Epidemiológica 11 de 2019.** v. 50. Boletim epidemiológico.

CAMILETTI, B. X. et al. **Essential oils and their combinations with iprodione fungicide as potential antifungal agents against wither rot (*Sclerotium cepivorum* Berk) in garlic (*Allium sativum* L.) crops.** Industrial Crops and Products, v. 85, p. 117-124, 2016.

CARRASCO, A. et al. ***Origanum vulgare* and *Thymbra capitata* Essential Oils from Spain: Determination of Aromatic Profile and Bioactivities.** Natural Product Communications, v. 11, n. 1, p. 113-20, 2016.

CETIN, H.; YANIKOGLU, A. **A study of the larvicidal activity of *Origanum (Labiatae)* species from southwest Turkey.** Journal of vector ecology: journal of the Society for Vector Ecology, v. 31, p. 118-22, 2006.

CHAVASSE, D.; YAP, H.; ORGANIZATION, W. H. **Chemical methods for the control of vectors and pests of public health importance.** Geneva: World Health Organization, 1997.

CHENG, S. S. et al. **Bioactivity of selected plant essential oils against the yellow fever mosquito *Aedes aegypti* larvae.** Bioresource Technology, v. 89, n. 1, p. 99-102, 2003.

COQUEIRO, D. P. et al. **Efeitos do chá de orégano (*Origanum vulgare*) no perfil bioquímico de ratos Wistar.** Scientia Medica, v. 22, n. 4, p. 191-196, 2012.

DAVIDENCO, V. et al. **Day length modulates precocity and productivity through its effect on developmental rate in *Origanum vulgare* ssp.** Scientia Horticulturae, v. 218, p. 164-170, 2017.

EL-AKHAL, F. et al. **Chemical composition and larvicidal activity of essential oil of *Origanum majorana* (Lamiaceae) cultivated in Morocco against *Culex pipiens* (Diptera: Culicidae).** Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, v. 4, n. 9, p. 746-750, 2014.

ENGEL, J. B. et al. **Antimicrobial activity of free and liposome-encapsulated thymol and carvacrol against *Salmonella* and *Staphylococcus aureus* adhered to stainless steel.** International Journal Of Food Microbiology, v. 252, p. 18-23, 2017.

GARCIA BELTRAN, J. M. et al. **Effects of dietary *Origanum vulgare* on gilthead seabream (*Sparus aurata* L.) immune and antioxidant status.** Fish and Shellfish Immunology, v. 99, p. 452-461, 2020.

GÓMEZ-RINCÓN, C. et al. **Activity of tea tree (*Melaleuca alternifolia*) essential oil against L3 larvae of *Anisakis simplex*.** BioMed research international, v. 2014, p. 1-6, 2014.

GOVINDARAJAN, M. et al. **Chemical composition and larvicidal activity of essential oil from *Mentha spicata* (Linn.) against three mosquito species.** Parasitology Research, v. 110, n. 5, p. 2023-32, 2012.

GOVINDARAJAN, M. et al. **Larvicidal potential of carvacrol and terpinen-4-ol from the essential oil of *Origanum vulgare* (Lamiaceae) against *Anopheles stephensi*, *Anopheles subpictus*, *Culex quinquefasciatus* and *Culex tritaeniorhynchus* (Diptera: Culicidae).** Research In Veterinary Science, v. 104, p. 77-82, 2016.

GOVINDARAJAN, M. et al. **Chemical composition and larvicidal activity of essential oil from *Ocimum***

basilicum (L.) against *Culex tritaeniorhynchus*, *Aedes albopictus* and *Anopheles subpictus* (Diptera: Culicidae). Experimental Parasitology, v. 134, n. 1, p. 7-11, 2013.

GULLUCE, M. et al. Isolation of some active compounds from *Origanum vulgare* L. ssp. *vulgare* and determination of their genotoxic potentials. Food Chemistry, v. 130, n. 2, p. 248-253, 2012.

HAJLAOUI, H. et al. Chemical composition and in vitro evaluation of antioxidant, antimicrobial, cytotoxicity and anti-acetylcholinesterase properties of Tunisian *Origanum majorana* L. essential oil. Microbial Pathogenesis, v. 95, p. 86-94, 2016.

HAN, X. PARKER, T. L. Anti-inflammatory, tissue remodeling, immunomodulatory, and anticancer activities of oregano (*Origanum vulgare*) essential oil in a human skin disease model. Biochimie Open, v. 4, p. 73-77, 2017.

JAN, S. et al. Divergence in tissue-specific expression patterns of genes associated with the terpenoid biosynthesis in two oregano species *Origanum vulgare* L., and *Origanum majorana*. Industrial Crops and Products, v. 123, p. 546-555, 2018.

JUKIC, M. et al. *In vitro* acetylcholinesterase inhibitory properties of thymol, carvacrol and their derivatives thymoquinone and thymohydroquinone. Phytotherapy Research, v. 21, n. 3, p. 259-261, 2007.

KARCZMAR, A. Invited Review Anticholinesterases: dramatic aspects of their use and misuse. Neurochemistry international, v. 32, n. 5-6, p. 401-411, 1998.

KHAN, M. et al. The composition of the essential oil and aqueous distillate of *Origanum vulgare* L. growing in Saudi Arabia and evaluation of their antibacterial activity. Arabian Journal of Chemistry, v. 11, n. 8, p. 1189-1200, 2018.

LEITE, A. M. et al. Preliminary study of the molluscicidal and larvicidal properties of some essential oils and phytochemicals from medicinal plants. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 19, n. 4, p. 842-846, 2009.

LOIZZO, M. R. et al. Chemical analysis, antioxidant, antiinflammatory and anticholinesterase activities of *Origanum ehrenbergii* Boiss and *Origanum syriacum* L. essential oils. Food Chemistry, v. 117, n. 1, p. 174-180, 2009.

LOPEZ, V. et al. Green drugs in the fight against *Anisakis simplex*-larvicidal activity and acetylcholinesterase inhibition of *Origanum compactum* essential oil. Parasitology Research, v. 117, n. 3, p. 861-867, 2018.

LUKAS, B.; SCHMIDERER, C.; NOVAK, J. Essential oil diversity of European *Origanum vulgare* L. (Lamiaceae). Phytochemistry, v. 119, p. 32-40, 2015.

MASTRO, G. et al. Essential oil diversity of *Origanum vulgare* L. populations from Southern Italy. Food Chemistry, v. 235, p. 1-6, 2017.

MENDES, L. A. et al. Larvicidal effect of essential oils from Brazilian cultivars of guava on *Aedes aegypti* L. Industrial Crops and Products, v. 108, p. 684-689, 2017.

MIYAZAWA, M.; WATANABE, H.; KAMEOKA, H. Inhibition of acetylcholinesterase activity by monoterpenoids with ap-menthane skeleton. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 45, n. 3, p. 677-679, 1997.

MIYAZAWA, M.; YAMAFUJI, C. Inhibition of acetylcholinesterase activity by bicyclic monoterpenoids. Journal of agricultural and food chemistry, v. 53, n. 5, p. 1765-1768, 2005.

MORSHEDLOO, M. R. et al. **Chemical characterization of the essential oil compositions from Iranian populations of *Hypericum perforatum* L.** Industrial Crops and Products, v. 76, p. 565-573, 2015.

MORSHEDLOO, M. R. et al. **Essential oil profile of oregano (*Origanum vulgare* L.) populations grown under similar soil and climate conditions.** Industrial Crops and Products, v. 119, p. 183-190, 2018.

MS. **A febre do zika vírus.** Ministério da Saúde, 2015. <http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/ministerio/principal>. Acesso em: 15 dez 2018.

MUNUSAMY, R. G. et al. **Ovicidal and larvicidal activities of some plant extracts against *Aedes aegypti* L. and *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae).** Asian Pacific Journal of Tropical Disease, v. 6, n. 6, p. 468-471, 2016.

OLIVEIRA, V. et al. **Secondary metabolites and anatomical features of oregano leaves (*Origanum vulgare* ssp. *hirtum*) grown under colored meshes.** Revista de Ciências Agrárias (Portugal), v. 39, n. 1, p. 170-177, 2016.

PADILLA, S.; WILSON, V. Z.; BUSHNELL, P. J. **Studies on the correlation between blood cholinesterase inhibition and 'target tissue' inhibition in pesticide-treated rats.** Toxicology, v. 92, n. 1-3, p. 11-25, 1994.

PAVELA, R.; BENELLI, G. **Essential Oils as Ecofriendly Biopesticides? Challenges and Constraints.** Trends in Plant Science, v. 21, n. 12, p. 1000-1007, 2016.

PEZZANI, R.; VITALINI, S.; IRITI, M. **Bioactivities of *Origanum vulgare* L.: an update.** Phytochemistry reviews, v. 16, n. 6, p. 1253-1268, 2017.

PLIEGO, E.; VELÁZQUEZ-CASTRO, J.; COLLAR, A. **Seasonality on the life cycle of *Aedes aegypti* mosquito and its statistical relation with dengue outbreaks.** Applied Mathematical Modelling, v. 50, p. 484-496, 2017.

PRADEBON BRONDANI, L. et al. **Evaluation of anti-enzyme properties of *Origanum vulgare* essential oil against oral *Candida albicans*.** Journal de Mycologie Médicale, v. 28, n. 1, p. 94-100, 2018.

RHEE, I. K. et al. **Screening for acetylcholinesterase inhibitors from Amaryllidaceae using silica gel thin-layer chromatography in combination with bioactivity staining.** Journal of Chromatography A, v. 915, n. 1-2, p. 217-23, 2001.

RUEDA, A. G. et al. **Synthesis of new α -amino nitriles with insecticidal action on *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae).** Revista Brasileira de Entomologia, v. 62, n. 2, p. 112-118, 2018.

SANTOS, N. et al. **Effect of gamma irradiation of *Moringa oleifera* seed lectin on its larvicidal, ovicidal, and oviposition-stimulant activities against *Aedes aegypti*.** South African Journal of Botany, v. 18, p. 1-6, 2018.

SARIKURKCU, C. et al. **Composition, antioxidant, antimicrobial and enzyme inhibition activities of two *Origanum vulgare* subspecies (subsp. *vulgare* and subsp. *hirtum*) essential oils.** Industrial Crops and Products, v. 70, p. 178-184, 2015.

SEO, S. M. et al. **Larvicidal and acetylcholinesterase inhibitory activities of apiaceae plant essential oils and their constituents against *Aedes albopictus* and formulation development.** Journal of agricultural and food chemistry, v. 63, n. 45, p. 9977-86, 2015.

SILVA, H. H. G. D.; SILVA, I. G. D.; LIRA, K. D. S. **Metodologia de criação, manutenção de adultos e estocagem de ovos de *Aedes aegypti* (Linnaeus, 1762) em laboratório.** Revista de Patologia Tropical, v. 27, p. 53-63, 1998.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5^a ed. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS/ UFSC, 2004.

SUZUKI, É. et al. **Essential Oil from *Origanum vulgare* Linnaeus: An Alternative Against Microorganisms Responsible for Bad Perspiration Odor**. Journal of Young Pharmacists, v. 7, p. 12-20, 2015.

THONGWAT, D. et al. **Larvicidal activity of endocarp and seed crude extracts of *Dracaena loureiri* Gagnep against *Aedes aegypti* (L.) mosquito**. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, v. 7, n. 3, p. 222-226, 2017.

WHO. **Chikungunya**. World Health Organization, Media Centre, Fact sheetn, 2015. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/es>. Acesso em: 13 dez 2018.

WHO. **Global strategy for dengue prevention and control 2012–2020**. World Health Organization, 2012. Available at http://www.who.int/about/licensing/copyright_form/en/index.html. Acesso em: 13 set 2018.

WHO. **Guidelines for Laboratory and Field Testing of Mosquito Larvicides**. Communicable Disease Control, Prevention and Eradication, WHO Pesticide Evaluation Scheme. WHO, Geneva, 2005. (WHO/CDS/WHOPES/GCDPP/1.3).

ZHANG, X. L. et al. **Phenolic compounds from *Origanum vulgare* and their antioxidant and antiviral activities**. Food Chemistry, v. 152, p. 300-306, 2014.

COMPLEXOS β -DICETONATOS LUMINESCENTES BASEADOS EM ÍONS TERRAS RARAS DISPERSOS EM POLÍMEROS TRANSPARENTES PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES

Data de aceite: 24/06/2020

Data de submissão: 03/04/2020

Gabriel de Moraes Rodrigues

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/6146839637111413>

Ivan Guide Nunes da Silva

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/1944243261568502>

Danilo Mustafa

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/1345069009459056>

RESUMO: Pesquisas envolvendo materiais luminescentes contendo íons terras raras (TR) vêm crescendo intensamente nas mais diversas áreas do conhecimento e da indústria devido à grande variedade de aplicações apresentada por esses materiais. Uma das vantagens do uso desse tipo de material baseia-se no fato de os íons TR^{3+} apresentarem bandas de emissão

extremamente finas (absorção e emissão com caráter atômico) e com alta pureza de cor, devido aos seus elétrons $4f^N$ encontrarem-se em uma subcamada interna protegida da interação com o ambiente químico pelas subcamadas completas 5s e 5p. O pressente estudo apresenta a preparação de filmes de polímeros do tipo polimetilacrilato (PMMA) transparentes contendo luminóforos (compostos com capacidade de emitir luz quando excitados) de Európio e Térbio trivalentes com ligantes β -dicetonatos (TTA: 2-tenoiltrifluoroacetonato, DBM: dibenzoinmetano e ACAC: acetilacetona). Esses complexos são solúveis em acetona, facilitando a dispersão nos filmes poliméricos e formando materiais com maior transparência. Após sua preparação, esses complexos foram dispersos, variando suas concentrações, em filmes finos do polímero polimetilmetacrilato (PMMA) de 1,0 a 15 % em massa. Os filmes preparados foram acoplados a células fotovoltaicas de Silício policristalino, melhorando seu rendimento de conversão.

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxido duplo lamelar, terras raras, β -dicetonatos, polimetilmetacrilato (PMMA), células solares.

POLIMER DISPERSED RARE EARTH BASED LUMINESCENT β -DIKETONATE COMPLEXES FOR SOLAR CELLS APPLICATION

ABSTRACT: Research involving luminescent rare earth ions (TR) based materials has been growing intensely in the most diverse areas of knowledge and industry due to the wide variety of applications presented by these materials. One of the advantages of using this type of material resides on the fact that TR³⁺ ions have extremely thin emission bands (absorption and emission with an atomic character) and with high color purity, due to their 4f electrons being shielded from the chemical environment by the filled 5s and 5p sub-shells. This study aims to prepare transparent polymethylacrylate (PMMA) polymer films containing trivalent Eurium and Terbium based luminophores (compounds capable of emitting light when excited) with β -diketonate ligands (TTA: 2-tenoyltrifluoroacetonate, DBM: dibenzoylmethane and ACAC: acetylacetone). These complexes are soluble in acetone, facilitating dispersion in polymeric films and forming materials with greater transparency. After their preparation, these complexes were dispersed, varying their concentrations, in thin films of the polymethylmethacrylate polymer (PMMA) from 1.0 to 15 weight%. The prepared films were coupled to polycrystalline silicon photovoltaic cells, improving their conversion efficiency.

KEYWORDS: Layered double hydroxide, rare earth, β -diketonate, Polymethyl methacrylate (PMMA), solar cells.

1 | INTRODUÇÃO

O fenômeno da luminescência é caracterizado pela emissão de luz a partir de uma espécie excitada. Dependendo do tipo de energia usada no processo de excitação este fenômeno recebe várias denominações: fotoluminescência, eletroluminescência, bioluminescência, etc. A fotoluminescência é o processo no qual a excitação do sistema ocorre por meio da absorção de fótons.

Nos elementos lantanídeos (ex.: $[Xe]4f^N6s^2$ ou $[Xe]4f^N5d^16s^2$), os elétrons 4f encontram-se mais internos do que os elétrons 5d e 6s (DE SÁ et al., 2000). À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, ao passo que os orbitais 4f são significantemente os mais afetados. Os íons TR³⁺ apresentam subcamadas completas $5s^25p^6$ que se encontram mais externas que os orbitais 4f. Dessa forma, os elétrons 4f são blindados pelas subcamadas 5s e 5p e, portanto, sofrem pequena influência do ambiente químico. Devido a essa menor influência do campo ligante, as bandas atribuídas de absorção e emissão oriundas das transições intraconfiguracionais 4f apresentam caráter atômico (FELINTO BRITO et al., 2010). Estas características espectroscópicas facilitam a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão, e gerando cores de elevada pureza (FELINTO BRITO et al., 2010).

Dentre os íons TR³⁺ que apresentam luminescência no visível, os mais estudados são aqueles que contêm os íons Sm³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺ (cores: alaranjada, vermelha e verde, respectivamente), por apresentarem maior intensidade luminescente devido às estruturas dos seus níveis de energia. Deve-se considerar, também, que existem outros íons TR³⁺

que podem emitir em outras regiões espetrais, tais como: Dy³⁺ (amarelo), Tm³⁺ (azul) além Yb³⁺, Nd³⁺ e Er³⁺ (infravermelho próximo). Uma das principais vantagens de estudar fósforos contendo íons Eu³⁺ são as suas propriedades espectroscópicas únicas. Observa-se que seu principal estado emissor 5D_0 é não-degenerado, consequentemente, os picos de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde J: 0 – 6) desdobram-se no máximo em $(2J+1)$ componentes, conferindo um caráter de sonda espectroscópica local.

Uma característica vital no planejamento dos materiais utilizados para luminescência é entender como ocorre à transferência energia entre os ligantes e os íons TR. De forma simplificada, a luz é absorvida pelo ligante, levando à um estado singuleto (S) excitado, o sistema pode voltar ao nível fundamental, emitindo luz, em um fenômeno chamado fluorescência. Outra alternativa é a ocorrência de conversão interssistemas para um estado tripleno (T), novamante o sistema pode retornar ao nível fundamental emitindo luz (fosforecência). O que é desejável é a transferência de energia do nível tripleno do ligante para o íon TR, assim possibilitando sua emissão característica.

A partir do entendimento desse processo a escolha do ligante mais apropriado pode ser iniciada. Por exemplo, o composto 2-tenoiltrifluoroacetônato (TTA) é um excelente ligante para a luminescência do íon Eu³⁺, pois o seu estado tripleno é ligeiramente mais energético que os níveis excitados do ativador luminescente ($^5D_{0,1}$) (EVANS e DUAN, 2006). Entretanto, é péssimo para o íon Tb³⁺, pois o nível T é mais baixo o nível emissor fundamental 5D_4 , esse complexo não apresenta luminescência (Figura 1).

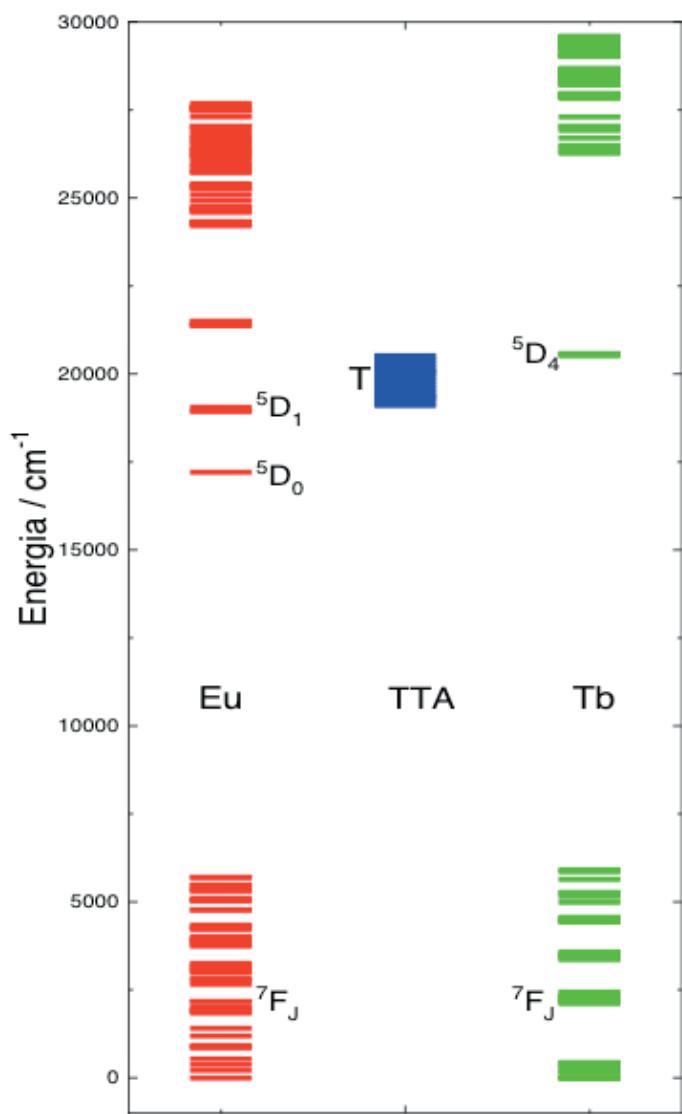


Figura 1. Diagrama energético simplificado contendo o nível triplex (T) do ligante TTA e os níveis energéticos dos íons Európio e Térbio trivalentes.

Polímeros se caracterizam por apresentarem um grande número de repetições de uma ou mais unidades básicas, também chamadas de monômeros, unidas através de ligações covalentes (macromoláculas com massas moleculares variam usualmente de 10^4 e 10^8 g/mol) (HIEMENZ e LODGE, 2007). Os polímeros podem ser de origem natural (celulose, amido etc.) ou sintética (poliestireno, polietileno, Nylon etc.). As características dos polímeros estão intimamente ligadas aos tipos de monômeros utilizados, grau de polimerização (tamanho da cadeia), aos tipos de ligações covalentes que eles apresentam, as interações entre as cadeias, assim como o grau de cristalinidade/amorficidade do material final (HIEMENZ e LODGE, 2007).

Para o uso de polímeros em aplicações ópticas, uma das principais características desejadas é que este seja transparente na região utilizada, geralmente no visível e UV. No caso do polímero polimetilmetacrilato (PMMA) mostrado na Figura 2, sua transparência na região do visível é de 96% (DONG et al., 2015).

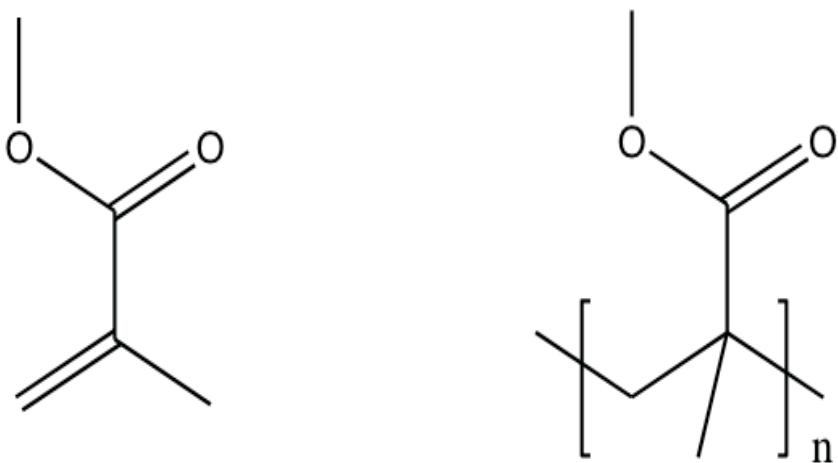


Figura 2. Fórmula estrutural do monômero metil metacrilato e unidade de repetição do polímero PMMA.

Em um momento de escassez de recursos hídricos (consumo humano e geração de energia hidrelétrica) e preocupações com aquecimento global e suas consequências nas diferentes regiões do planeta a utilização eficiente de recursos energéticos e sua diversificação para as necessidades locais é vital. Embora haja grandes esforços na área da economia energética (D'ANDRADE; FORREST, 2004; YING et al., 2014) também é necessário aumentar a geração de energia por meio menos poluentes. Neste campo, painéis solares ganham relevância principalmente em países com elevada radiância solar média (W/m²), como o Brasil (GRATZEL, 2007; WANG et al., 2011).

O maior desafio encontrado pelo setor de energia solar é a baixa eficiência dos painéis, elevando o custo por GWh desta fonte renovável de energia. Isso se deve ao baixo rendimento intrínseco dos sistemas fotovoltaicos de Silício. Essa baixa eficiência está associada à presença de alguns mecanismos intrínsecos de perda. Os dois processos mais importantes de perda são: relaxação de portadores de cargas criados a partir da absorção de fótons de alta energia, conhecido como termalização e a transparência do silício de fótons com energia inferior ao do *band-gap* (RICHARDS, 2006a, 2006b).

Para um melhor aproveitamento dessas regiões onde não há absorção ou o processo não é eficiente são importantes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) e sistemas com *up* e *down-conversion* que absorvam nas regiões do ultravioleta e infravermelho, respectivamente, e que convertam em comprimentos de onda utilizáveis. Como alternativa, há um esforço da comunidade científica no estudo de materiais baseados em íons terras raras (TR) para suprir essa baixa eficiência apresentada pelas células solares atuais. Tais íons apresentam níveis energéticos favoráveis a absorção e reemissão em comprimentos de onda mais apropriados.

Majoritariamente, as células solares são construídas com lâminas de vidro como proteção entre os componentes e o ambiente externo. Essa camada de vidro já está sendo substituída por placas de PMMA em alguns casos (DONG et al., 2015). A facilidade de processamento do PMMA, menor demanda energética para produção, espessura menor e possibilidades de dopagem fazem desse polímero um material promissor para ser empregado

nessa área. Devido principalmente à sua propriedade de servir como matriz para dispersar luminóforos, esses polímeros podem ser utilizados como sensibilizadores para elevar a eficiência de células solares. Por outro lado, o custo maior (dependente do valor do petróleo) e durabilidade inferior de placas de PMMA caracterizam uma desvantagem em relação as lâminas de vidro.

Desse modo, o presente trabalho visou o desenvolvimento de filmes de PMMA dopados com complexos dos ligantes 2-tenoiltrifluoroacetonato, dibenzoilmetano e acetilacetonato de terras raras visando substituir a camada protetora de vidro de células de conversão fotovoltaica, elevando a sua eficiência.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação dos Complexos

A Figura 3 mostra as estruturas dos ligantes 2-tenoiltrifluoroacetonato (TTA), dibenzoilmetano (DBM) e acetilacetonato (ACAC). Podem ser utilizadas bases fortes como NaOH, KOH, trietilamina, entre outras, para remover um Hidrogênio formando uma carga negativa que é deslocalizada entre as carbonilas, assim aumentando a coordenação com cátions metálicos (FELINTO BRITO et al., 2010).

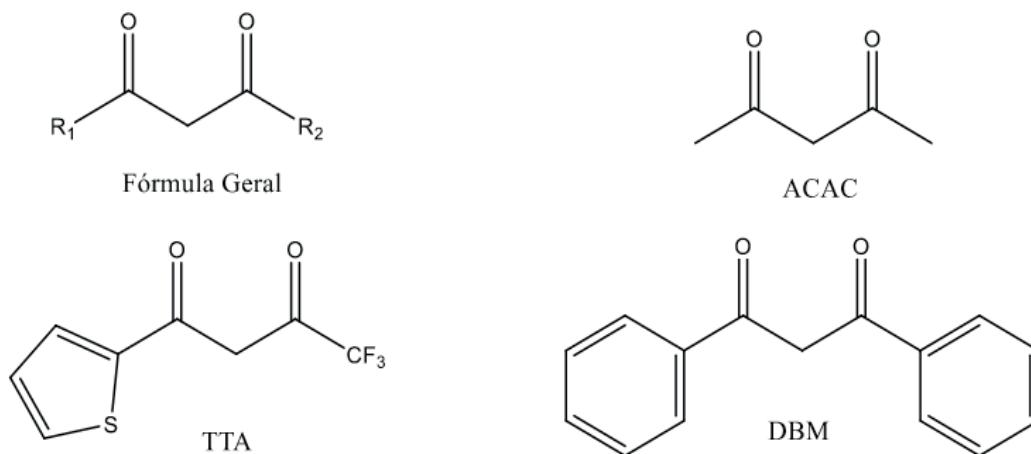


Figura 3. Estrutura dos ligantes β -dicetonatos.

Os complexos β -dicetonatos com luminescência no visível ($[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$) foram sintetizados em meio etanólico, utilizando a proporção de 3:1 (ligante:TR³⁺). Primeiramente o ligante é dissolvido em etanol sob aquecimento e agitação. A seguir, uma quantidade equimolar de solução de NaOH é adicionada a primeira. Para a preparação dos complexos, a solução de TRCl_3 é gotejada sobre a solução de ligante à 60°C, após a mistura o sistema é mantido nessas condições por 1 h.

Após esse período é acrescido 100 mL de água destilada, causando a precipitação, e mantida sob aquecimento por mais 30 minutos. Ao final da reação, o produto é lavado três

vezes com água destilada, centrifugado em cada etapa da lavagem e seco em um forno a 60°C.

2.2 Preparação dos filmes poliméricos

Os filmes mostrados neste trabalho foram obtidos com a incorporação dos complexos luminescentes $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ nas proporções (1,0–15 % em massa) na matriz polimérica de PMMA. Para produzir os filmes poliméricos, inicialmente o PMMA é dissolvido em acetona e os materiais luminescentes dispersos nessa solução (PENCZEK, CZUB e PIELICHOWSKI, 2005; WESSLING, 1970). Para eliminar o excesso de solvente, é realizada uma etapa de pré-evaporação. A solução resultante é colocada em uma forma de silicone (“método do derramamento”) para que ocorra a evaporação final e consequentemente a formação dos filmes finos (FORSTER et al., 2013; KAI et al., 2011).

2.3 Estudo das propriedades luminescentes

Os espectros de excitação dos complexos e polímeros dopados foram obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 200 a 590 nm com emissão monitorada em 614 (Eu^{3+}) ou 545 nm (Tb^{3+}) (Figura 4) [2]. As bandas largas são referentes a transição singuleto ($S_0 \rightarrow S_n$) dos ligantes, com máximos centrados em: 305 ($[\text{Tb}(\text{ACAC})_3]$), 370 ($[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$) e 395 nm ($[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$).

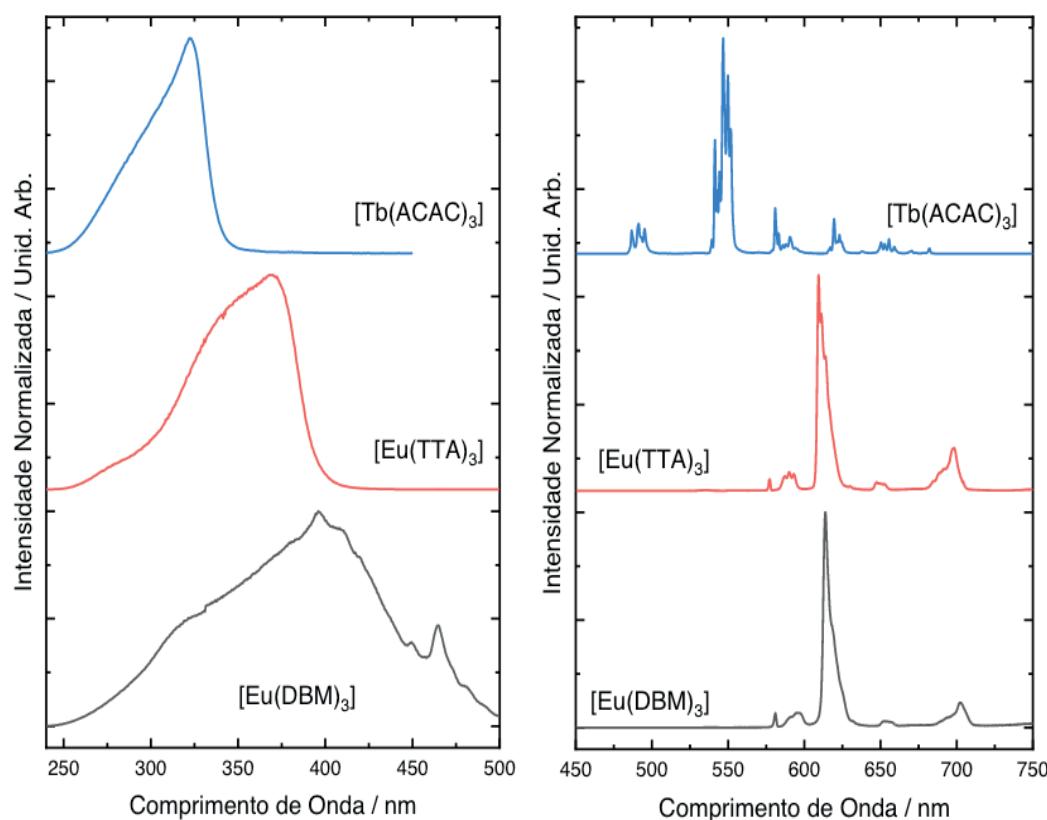


Figura 4. Espectros de excitação e emissão à 300K dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$.

Os espectros de excitação apesar de apresentarem perfil espectral diferentes são compostos basicamente por duas regiões similares: uma região de bandas largas provenientes da presença dos ligantes e outra de bandas finas oriundas dos íons TR_{3+} .

Para o sistema $[Eu(DBM)_3 \cdot (H_2O)]$ há considerável deslocamento para região de menor energia (Figura 4). A alta intensidade das bandas referentes às transições singuleto comparadas com as bandas finas intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} , em alguns casos impossibilitando sua visualização na escala utilizada nos espectros, demonstram uma excelente transferência Ligante \rightarrow TR^{3+} .

A dispersão dos complexos na matriz polimérica provoca o aparecimento de uma banda em aproximadamente 280-290 nm nos espectros de excitação. Essa banda, associada ao polímero PMMA, sugere um processo de transferência de energia PMMA \rightarrow Ligante \rightarrow TR^{3+} ou diretamente PMMA \rightarrow TR^{3+} (FELINTO BRITO et al., 2010; SILVA et al., 2015; SILVA; MORAIS; MUSTAFA, 2019) (Figura 5).

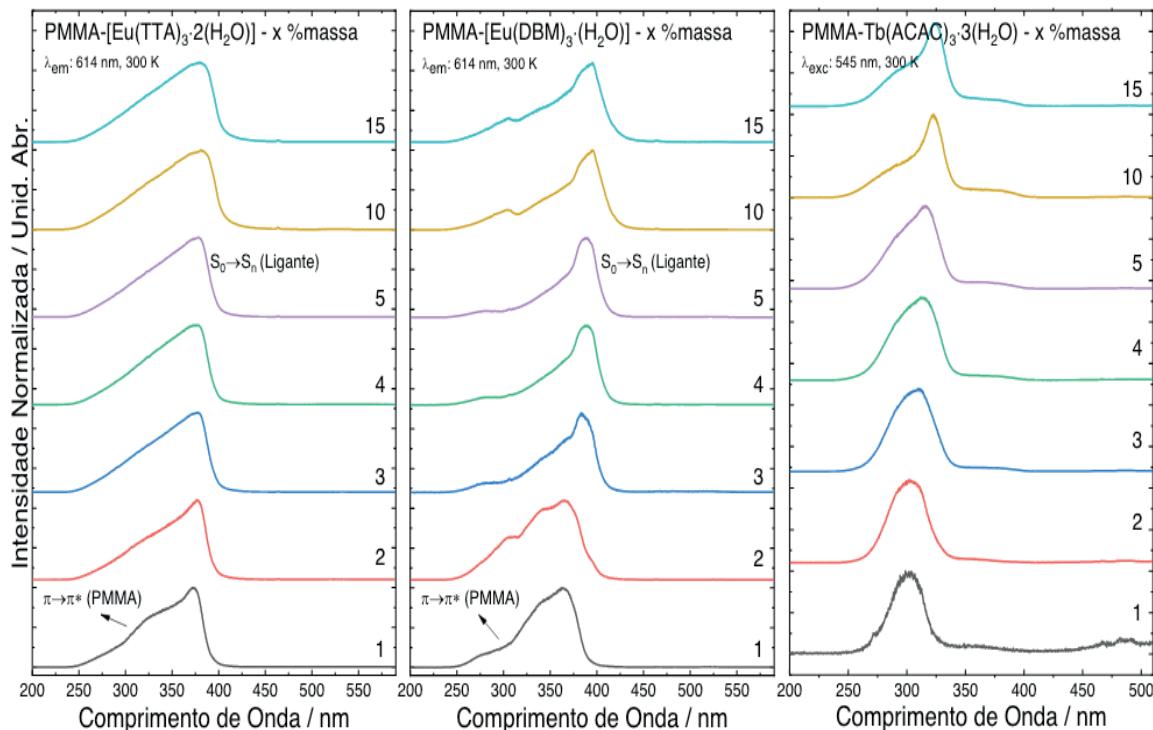


Figura 5. Espectros de excitação à 300K do $[Eu(TTA)_3 \cdot 2(H_2O)]$, $[Eu(DBM)_3 \cdot (H_2O)]$ e $[Tb(ACAC)_3 \cdot 3(H_2O)]$, em diferentes razões de dopagem em filme fino de PMMA ($0,010 \text{ g/cm}^2$).

A banda larga do ligante/PMMA apresentou diferenças com o aumento da concentração do complexo, especialmente para o sistema PMMA-[Eu(DBM)₃·(H₂O)]. Três explicações são possíveis, i) com o aumento da proporção do complexo a banda singuleto do ligante passa a dominar o perfil espectral médio. ii) a formação de aglomerações de complexo em maiores concentrações de dopagem gerando modificação no perfil da banda. iii) a desestruturação do complexo com um ou mais ligantes retirados da primeira esfera do complexo e alocando-se na matriz polimérica. Esse efeito pode ser mais pronunciado no ligante DBM devido ao caráter apolar derivado dos dois grupos fenil.

Os espectros de emissão são dominados pelas emissões dos íons Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J: 0-4$) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J: 6-2$) (Figuras 5 e 6). A ausência de bandas largas reforça a excelente transferência de energia Ligante \rightarrow TR $^{3+}$. Após a dopagem no polímero PMMA, o perfil espectral sofreu pequena modificação com alargamento e diminuição da definição das bandas de emissão. Para os sistemas contendo Eu^{3+} a elevada intensidade da banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indica a ausência de centro de inversão ao redor do íon TR^{3+} , como essa transição é permitida por relaxamento governado por dipolo elétrico, a presença de um centro de inversão levaria a intensidade nula (SILVA et al., 2016, 2018).

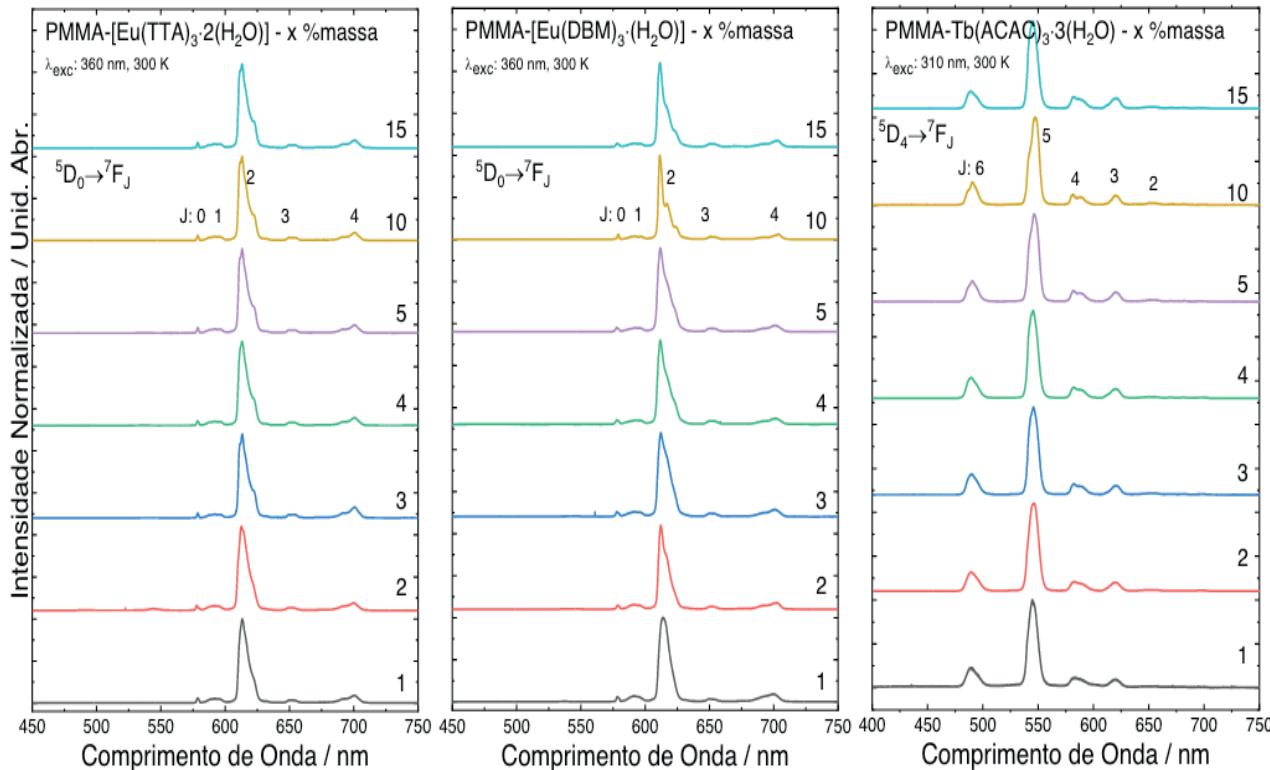


Figura 6. Espectros de excitação à 300K do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$, em diferentes razões de dopagem em filme fino de PMMA (0,010 g/cm²).

A relação sinal/ruído nos espectros de emissão indicam que os polímeros dopados com o complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ apresentam menor luminescência que os contendo o íon Európio trivalente. Isso se deve à presença de três águas de hidratação e principalmente a estrutura do ligante, que apresenta menos grupos absorvedores de luz (cromóforos). Os ligante TTA não é usado para transferir energia para o íon Tb^{3+} pois o nível tripleto é inferior ao nível emissor de menor energia da terra rara (FELINTO BRITO et al., 2010).

Como pode ser observado na Figura 7, os filmes dopados com o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ apresentaram excelente transparência, quando iluminado na região do visível e elevada luminescência quando excitado com luz ultravioleta (365 nm).

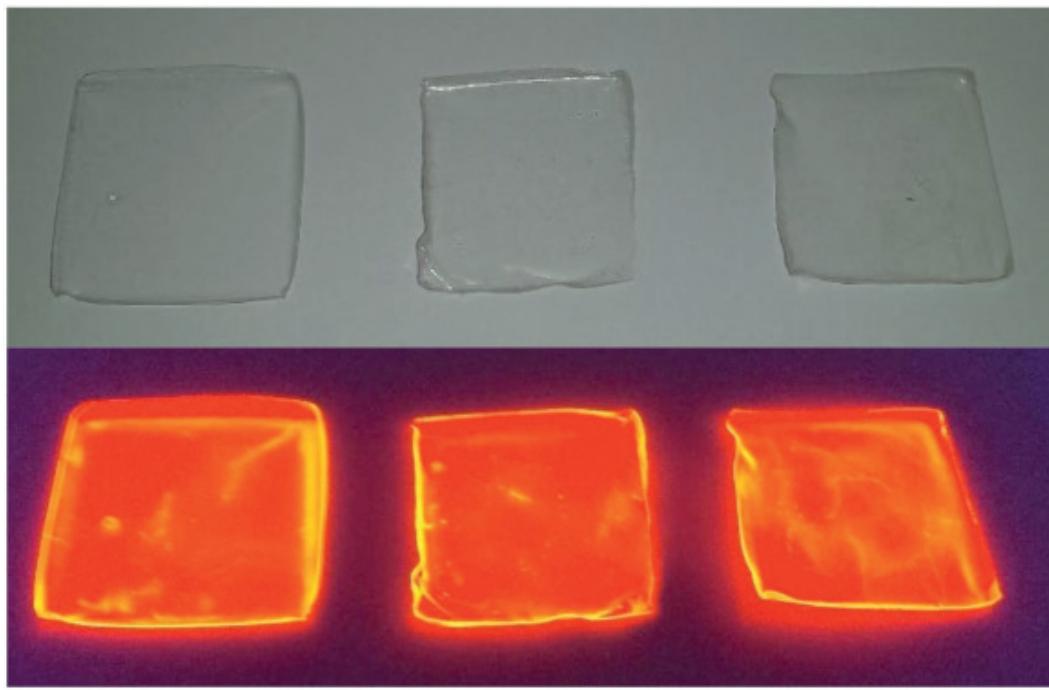


Figura 7. Fotos das películas poliméricas preparadas (dopagem de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, 1,0; 10 e 15 % em massa, esquerda para direita), sob efeito de luz branca de lâmpada fluorescente (cima) e sob excitação em 365 nm (baixo).

2.4 Eficiência da Célula Solar

Uma célula solar pode operar em uma ampla gama de tensões (V) e correntes (I). Ao aumentar a carga resistiva em uma célula irradiada do zero (corrente de curto-círcuito) para um valor muito alto (tensão circuito aberto), pode-se determinar o ponto de potência máxima (produto de voltagem e corrente maximizada), ou seja, a carga para a qual a célula pode maximizar a conversão de luz solar em energia elétrica nesse nível de irradiação. Em ambos os pontos (curto circuito ou circuito aberto) a potência de saída é nula. Esse ponto de potência máxima varia com a intensidade de luz incidente e em usinas de geração de energia solar é importante monitorar essa grandeza para assim prover a melhor voltagem para maior eficiência de conversão.

Os resultados mostrados na Figura 8 foram obtidos utilizando um simulador solar ABET Technologies 3000 Solar Simulator com lâmpada de Xenônio de 500 W acoplado com um Keithley Series 2400 SourceMeter. A célula solar utilizada nos testes foi do tipo Silício policristalino. A Figura 8 mostra um ganho de rendimento de conversão pela simples troca da camada de proteção de vidro (12,23 %) pelo filme do polímero PMMA de 0,010 g/cm² (13,17 %). Com o acréscimo dos complexos luminóforos houve um ganho ainda maior de eficiência: 13,85 % - $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$, 13,77 % - $[\text{Eu}(\text{DBM})_3]$ e 13,38 % para o $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3]$.

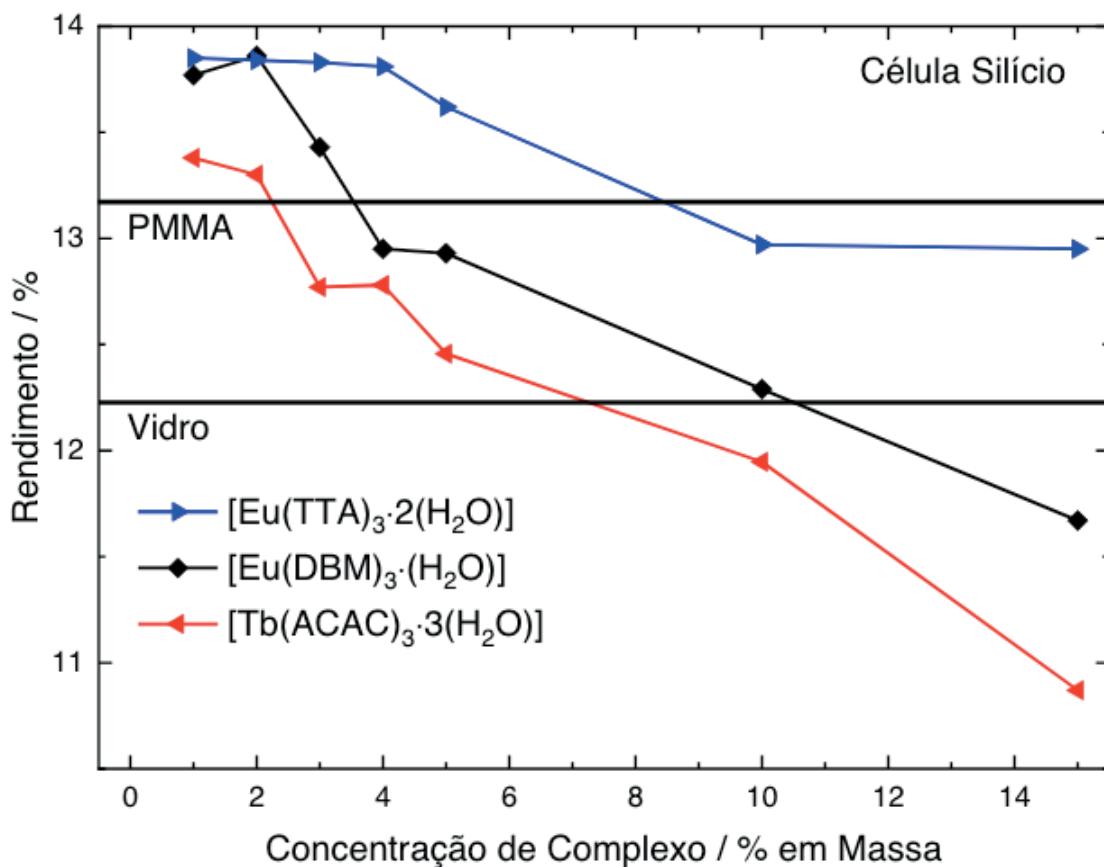


Figura 8. Rendimento de conversão fotovoltaica de célula de Silício policristalino com vidro, filmes finos do polímero PMMA não dopados e com diferentes concentrações dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$.

Para o sistema contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ a melhor concentração foi de 1,0 % com leve queda até 4,0 % e quedas consideráveis após essa concentração. O polímero dopado com $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ possui rendimentos similares ao sistema de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})]$ até concentração de 2,0 % com posterior queda acentuada. Os materiais dopados com $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ tem melhor rendimento com concentração de 1,0 %.

Para todos os sistemas, elevadas concentrações geram diminuição do rendimento de conversão devido a diminuição da transparência do polímero. Esse fenômeno fica mais evidente no sistema $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ com 10 e 15 % de dopagem. Nesse caso, o filme adquire um aspecto leitoso amarelado, combinado com a perda das propriedades plásticas dos polímeros e tornando-os mais quebradiços e de difícil manipulação.

3 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível preparar filmes poliméricos com propriedade luminescentes para servirem como sensibilizadores para o aumento da eficiência em células solares. Mais especificamente, foram preparados complexos β -dicetonatos de terras raras trivalente que mais tarde foram dispersos em filmes preparados com o polímero PMMA. Dependendo da concentração dos complexos nesses filmes, foi possível obter características importantes principalmente para a aplicação

desejada: dispersão homogênea dos ativadores luminescente, excelente transparência, dispersibilidade/solubilidade, alta luminescência mesmo a baixas concentrações e facilidade de processamento e manipulação.

As propriedades ópticas dos fósforos foram majoritariamente mantidas após a dispersão no polímero PMMA. Em todos os casos houve o alargamento dos picos de emissão, devido a criação de sítios ligeiramente diferentes ao redor dos centros emissores.

Para todos os sistemas, o aumento da concentração gerou diminuição do rendimento de conversão devido a diminuição da transparência do polímero, combinado com a perda das propriedades plásticas dos polímeros, os tornando mais quebradiços e de difícil manipulação.

Por fim, a inclusão dos complexos nos filmes além de aumentar a eficiência da célula solar de Silício policristalino em aproximadamente 2–5 % em relação ao PMMA não dopado ou 9–13 % em relação ao vidro tradicionalmente utilizado, possibilita o aumento da vida útil dos materiais poliméricos quando expostos ao ambiente externo.

REFERÊNCIAS

D'ANDRADE, B. W.; FORREST, S. R. **White organic light-emitting devices for solid-state lighting.** Advanced Materials, [S. I.], v. 16, n. 18, p. 1585–1595, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.200400684>

DE SÁ, G. F. et al. **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.** Coordination Chemistry Reviews, [S. I.], v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5). Acesso em: 3 dez. 2014.

DONG, H. et al. **Highly Transparent and Toughened Poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Films Containing Networks of Cellulose Nanofibrils.** ACS Applied Materials and Interfaces, [S. I.], v. 7, n. 45, p. 25464–25472, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08317>

EVANS, D. G.; DUAN, X. **Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine.** Chem. Commun., [S. I.], n. 5, p. 485–496, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B510313B>

FELINTO BRITO, H. et al. **Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates.** In: PATAI'S Chemistry of Functional Groups. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 1210. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0419>

FORSTER, P. L. et al. **Influence of gamma irradiation on photoluminescence properties of polycarbonate films doped with Eu³⁺-B-diketonate complex.** Radiation Physics and Chemistry, [S. I.], v. 84, p. 47–50, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.06.046>. Acesso em: 13 jan. 2015.

GRATZEL, M. **Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy.** Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, [S. I.], v. 365, n. 1853, p. 993–1005, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1963>

HIEMENZ, P. C.; LODGE, T. P. **Polymer Chemistry, Second Edition.** [S. I.]: Taylor & Francis, 2007. E-book. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=bCi0QgAACAAJ>

KAI, J. et al. **Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide-β-diketonate complexes.** Journal of Materials Chemistry, [S. I.], v. 21, n. 11, p. 3796, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0jm03474f>. Acesso em: 13 jan. 2015.

PENCZEK, P.; CZUB, P.; PIELICHOWSKI, J. **Crosslinking in Materials Science**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. (Advances in Polymer Science).v. 184E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/b136215>. Acesso em: 14 jan. 2015.

RICHARDS, B. S. **Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers**. Solar Energy Materials and Solar Cells, [S. I.], v. 90, n. 15, p. 2329–2337, 2006 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.035>

RICHARDS, B. S. **Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion**. Solar Energy Materials and Solar Cells, [S. I.], v. 90, n. 9, p. 1189–1207, 2006 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.001>

SILVA, I. G. N. et al. **Low Temperature Synthesis of Luminescent RE₂O₃:Eu³⁺ Nanomaterials Using Trimellitic Acid Precursors**. Journal of the Brazilian Chemical Society, [S. I.], v. 170, n. 00, p. 736–742, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150314>

SILVA, I. G. N. et al. **Highly luminescent Eu³⁺-doped benzenetricarboxylate based materials**. Journal of Luminescence, [S. I.], v. 170, p. 364–368, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.047>

SILVA, I. G. N. et al. **Nanostructured CeO₂:Eu³⁺-luminophore obtained by low temperature benzenetricarboxylate method**. Optical Materials, [S. I.], v. 76, p. 48–55, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.019>

SILVA, I. G. N.; MORAIS, A. F.; MUSTAFA, D. **Synthesis, characterization and Judd-Ofelt analysis of Sm³⁺-doped anhydrous Yttrium trimesate MOFs and their Y₂O₃:Sm³⁺ low temperature calcination products**. Journal of Luminescence, [S. I.], v. 210, n. December 2018, p. 335–341, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.048>

WANG, H. Q. et al. **Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications**. Advanced Materials, [S. I.], v. 23, n. 22–23, p. 2675–2680, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201100511>

WESSLING, R. A. **The solubility of poly(vinylidene chloride) in solvent mixtures**. Journal of Applied Polymer Science, [S. I.], v. 14, n. 9, p. 2263–2277, 1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140907>. Acesso em: 14 jan. 2015.

YING, L. et al. **White Polymer Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting: Materials, Devices, and Recent Progress**. Advanced Materials, [S. I.], v. 26, n. 16, p. 2459–2473, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201304784>

SÍNTSE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DAS PENEIRAS MOLECULARES: SBA-16, FDU-12, SBA-15 E MCM-41

Data de aceite: 25/06/2020

Mayara Resende Alves

Universidade de Brasília, Instituto de Química,
Brasília – DF.

<http://lattes.cnpq.br/5855625148590212>

Mateus Freitas Paiva

Universidade de Brasília, Instituto de Química,
Brasília – DF.

<http://lattes.cnpq.br/8706613462389618>

Elon Ferreira de Freitas

Universidade de Brasília, Instituto de Química,
Brasília – DF.

<http://lattes.cnpq.br/8516075356145257>

Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Universidade de Brasília, Instituto de Química,
Brasília – DF.

<http://lattes.cnpq.br/1333492927266447>

José Alves Dias

Universidade de Brasília, Instituto de Química,
Brasília – DF.

<http://lattes.cnpq.br/1255270110503523>

RESUMO: Sílicas mesoporosas ordenadas são de crescente interesse na pesquisa devido à variedade de aplicações destes materiais. Além do processo de síntese e caracterização desses materiais porosos o estudo da acidez está no topo do interesse para o conhecimento

de suas propriedades fundamentais. Assim, nesse trabalho quatro sílicas mesoporosas: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41 foram sintetizadas, caracterizadas estruturalmente por meio de FT-IR, adsorção/dessorção de N_2 a baixa temperatura (77 K), MET, MAS-RMN de ^{29}Si e investigadas quanto a acidez fazendo uso de TG/DTG para determinação da densidade total de silanóis, análise de calorimetria de adsorção em fase líquida e espectroscopia no infravermelho, ambas usando piridina como molécula sonda. Os resultados estruturais foram correlacionados com dados quantitativos termodinâmicos de acidez dos sítios mais fortes nos sólidos sintetizados, sendo possível determinar ao final do estudo a seguinte ordem de força: FDU-12 ($\Delta H = -74,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) > MCM-41 ($\Delta H = -68,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-16 ($\Delta H = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-15 ($\Delta H = -39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Além disso, uma importante discussão sobre a real disponibilidade de grupos ácidos silanóis presentes nas estruturas destes materiais foi elencada, sendo evidenciado que nem todos os sítios são acessíveis para a molécula sonda. Por fim, demonstrou-se que a natureza da acidez das sílicas mesoporosas está relacionada a sítios de ligação de hidrogênio presentes sobretudo nos poros dos materiais.

PALAVRAS-CHAVE: Sílicas mesoporosas, acidez, acessibilidade.

ABSTRACT: Ordered mesoporous silicas are of increasing attention in research because of their variety of applications. Besides the synthesis and characterization of these porous materials, the acidity study is at the top interest as a fundamental property. Thus, four mesoporous silicas: SBA-16, FDU-12, SBA-15 and MCM-41, were synthesized and structurally characterized by FT-IR, N_2 adsorption/desorption at low temperature (77 K), TEM, ^{29}Si MAS-NMR. The acidity was investigated using TG/DTG to determine the total density of silanols, liquid phase adsorption calorimetry analysis and infrared spectroscopy, both using pyridine as a probe molecule. The structural results were correlated to quantitative thermodynamic data of the acidity related to the strongest sites on the synthesized solids, making it possible to determine the following order of strength: FDU-12 ($\Delta H = -74,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) > MCM-41 ($\Delta H = -68,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-16 ($\Delta H = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-15 ($\Delta H = -39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). In addition, an important discussion about the real availability of silanol acid groups present in the structures of these materials was pointed, showing that not all of them are accessible for the probe molecule. Finally, it was demonstrated that the nature of the acidity of the mesoporous silicas was related to hydrogen bonding sites present mainly in the pores of the materials.

KEYWORDS: Ordered mesoporous silica, acidity, accessibility.

1 | INTRODUÇÃO

Materiais com estrutura porosa ajustável sempre foram de grande interesse da indústria e da comunidade acadêmica. A aplicação de tais materiais requer a caracterização detalhada, bem como propriedades correspondentes para aplicações específicas.

Segundo definição da IUPAC, os materiais porosos são divididos em três classes: microporosos (tamanho de poro $< 2 \text{ nm}$), mesoporosos ($2 - 50 \text{ nm}$) e macroporosos ($> 50 \text{ nm}$). As sílicas mesoporosas ordenadas foram relatadas pela primeira vez em 1992. (PEREGO e MILLINI, 2013). Desde então, intensas pesquisas têm favorecido uma compreensão dos mecanismos de formação das fases mesoestruturadas e melhorado a descrição dos parâmetros sintéticos, levando a preparação de diferentes materiais para serem aplicados em diversas áreas do conhecimento científico e tecnológico como a catálise, petroquímica, farmacêutica e biomédica (TAGUCHI e SCHUTH, 2005).

Dentre as diversas estruturas sintetizadas, algumas mesoestruturas podem ser classificadas quanto aos tipos de poros: gaiola, canal cilíndrico e canal bi-contínuo. Por exemplo, SBA-16 e FDU-12 contêm poros tipo gaiola (grandes cavidades conectadas por entradas de poros multidirecionais de tamanhos menores), a MCM-41 e a SBA-15 têm canais cilíndricos dispostos hexagonalmente e a MCM-48 tem uma estrutura bi-contínua, com poros interconectados em sistema tridimensional (PEREGO e MILLINI, 2013; TAGUCHI e SCHUTH, 2005; MEOTO et al., 2017). Esses materiais apresentam as seguintes propriedades: elevada área específica, canal mesoporoso ajustável com estreita distribuição de tamanho, espessura da parede do poro controlável e superfície com propriedades modificáveis (PEREGO e

MILLINI, 2013; TAGUCHI e SCHUTH, 2005; MEOTO et al., 2017).

Embora tenham sido realizados progressos consideráveis na síntese e caracterização desses materiais porosos, o estudo da acidez de superfície das sílicas mesoporosas não está completamente consolidado na literatura, sendo essa uma propriedade fundamental para as suas aplicações.

Nesse trabalho, quatro sílicas mesoporosas foram sintetizadas seguindo os métodos de síntese protocolados na literatura. O objetivo foi correlacionar a estrutura com as propriedades ácidas e texturais das diferentes sílicas mesoporosas: SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41. Em particular, o estudo da acidez servirá como guia na escolha de materiais apropriados para aplicações variadas. A acidez superficial das peneiras moleculares foi investigada por TG/DTG para determinação da densidade total de grupos silanóis, análise de calorimetria de adsorção em fase líquida e espectroscopia no infravermelho usando piridina como molécula sonda. As caracterizações estruturais foram realizadas por FT-IR, adsorção/dessorção de N₂ a baixa temperatura, RMN em estado sólido do núcleo de silício 29 e MET. Os resultados dessas caracterizações foram correlacionados com os dados termodinâmicos quantitativos de acidez dos sítios mais fortes nos sólidos sintetizados.

2 | PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das sílicas mesoporosas

2.1.1 Síntese da SBA-16

A amostra de SBA-16 foi preparada como descrito em (ZHAO et al, 1998; RAFAL, BOGNA e MIETEK, 2006): 2 g do copolímero tribloco Pluronic F127 foi adicionado a 120 mL de uma solução aquosa de 4,0 mol L⁻¹ de HCl, após dissolução do molde adicionou-se 8,9 mL de TEOS seguida de agitação mecânica (400 rpm) e magnética da solução por um período de 24 h à temperatura ambiente. Após este período a solução foi transferida para uma autoclave de Teflon®, colocada em uma estufa com circulação de ar e mantida durante um período de 48 h para realização de um tratamento hidrotérmico em uma temperatura de 100°C. O produto sólido resultante foi recolhido por filtração, lavado até eliminação do cloreto e secado em estufa a 60°C. A remoção do molde é feita em duas etapas: 1) O sólido seco é colocado em um aparato de *soxhlet* e submetido a um refluxo em etanol durante 12 h; 2) Após a extração por solvente a amostra é secada e submetida a uma calcinação controlada a uma razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 540°C em atmosfera de N₂ (200 mL min⁻¹). Após atingir 540 oC a atmosfera de N₂ é trocada para ar (200 mL min⁻¹) e mantido em isoterma durante 5 h.

2.1.2 SÍNTESE DA FDU-12

A amostra de FDU-12 foi sintetizada conforme a literatura (KRUUK, HUI, 2008): 1,0 g

de F127 e 2,5 g de KCl foram dissolvidos em 60 mL de HCl 2 mol L⁻¹. Depois adicionou-se 2,2 g de TMB e a mistura foi agitada a 15 °C por 2 h em um recipiente fechado. Em seguida, adicionou-se 4,1 g de TEOS à mistura reacional resultante e mantendo-se sob agitação mecânica (400 rpm) e magnética durante 24 h. Transferiu-se então a solução para uma autoclave de Teflon® e levada para uma estufa com circulação de ar a 100°C durante 24h. O produto sólido foi recolhido por filtração e secado à temperatura de 60°C. O sólido seco foi calcinado sob condições controladas a uma razão de aquecimento de 2°C min⁻¹ da temperatura ambiente até 540 °C em atmosfera de N₂ (200 mL min⁻¹) e trocada por ar ao atingir 540°C mantendo-se em isoterma durante um período de 5 h.

2.1.3 Síntese da SBA-15

A sílica mesoporosa foi sintetizada de acordo com o procedimento descrito por Zhao e colaboradores (ZHAO et al, 1998). Nesta síntese, 4 g de um copolímero tribloco (o surfactante Pluronic P123) foi solubilizado em 100 mL de HCl 1,6 mol L⁻¹ e aqueceu-se a solução a uma temperatura constante de 35°C, sob agitação. Depois da completa solubilização, adicionou-se 7,5 mL do precursor de sílica TEOS sob agitação. Foi distribuído este volume em autoclaves de 50 mL, levando-as para uma estufa microprocessada a 100°C por 48 h. O material foi posteriormente filtrado e seco a 50°C. O produto foi calcinado em um forno tubular a 300 °C por 4 h sob fluxo de nitrogênio, e depois a 540°C por 8 h sob fluxo de ar atmosférico, com uma taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹.

2.1.4 SÍNTSE DA MCM-41

O material mesoporoso foi sintetizado usando o procedimento de coprecipitação conforme relatado anteriormente (COSTA et al, 2008). Em um balão de fundo redondo de 3 L foi adicionado 510 mL de NH₃(aq) concentrado em 675 mL de água. A esta mistura, adicionou-se 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAC) com agitação constante e temperatura (30 - 35°C). Depois de alguns minutos, adicionou-se gota a gota 25 mL de tetraetilotosilicato (TEOS), sob agitação. Após 2 h, o produto resultante foi filtrado e lavado com água. O material foi seco e calcinado a 550°C (taxa de 5° min⁻¹) durante 5 h em um forno mufla.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SÍLICAS MESOPOROSAS

As sílicas mesoporosas sintetizadas foram investigadas estrutural e morfologicamente utilizando um conjunto de técnicas:

- (i) Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR, Nicolet 6700) para verificação das absorções características dos materiais mesoporosos;
- (ii) Adsorção e dessorção nitrogênio gasoso (N₂) a 77 K (ASAP, 2020C) para obtenção da área específica, diâmetro e volume de poros, sendo que as amostras foram submetidas a

um pré-tratamento térmico prévio (20 µm Hg) à temperatura de 200°C 4 h⁻¹ sob vácuo;

- (iii) Ressonância magnética nuclear (RMN, Avance 600 MHz) de estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) para análise dos ambientes químicos do átomo de ²⁹Si;
- (iv) Microscopia eletrônica de transmissão (MET, Jeol Jem 2100) operando a 200 kV. Para análise, as amostras foram dispersas em álcool etílico, depositadas sobre uma rede de cobre de malha 400 coberta com carbono e secas à temperatura ambiente;

No que se refere ao estudo da acidez, as sílicas mesoporosas foram analisadas por:

- (i) Termogravimetria e sua respectiva derivada (TG/DTG, SDT 2960) simulando uma desssecção térmica programada para determinação da densidade total de silanóis.
- (ii) Calorimetria de adsorção de molécula prova em fase líquida (Calorimetry Sciences Corporation, Modelo 4300), estabilizada a 28,0000°C. Uma seringa foi usada para adições de solução de piridina a 0,1 mol L⁻¹ em ciclo-hexano anidro. Em uma câmara de atmosfera inerte de N₂, 0,50 g da amostra e 25 mL de ciclo-hexano anidro foram adicionados a um frasco Dewar. Logo depois, pequenas adições entre 0,05 e 0,35 mL da solução de piridina foram feitas em intervalos de 3 min e o aumento de temperatura registrado.
- (iii) Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR, Nicolet 6700) após experimento de adsorção em fase gasosa de piridina para verificação dos tipos de ambientes ácidos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros FT-IR das sílicas mesoporosas calcinadas, apresentaram absorções características das vibrações da rede de sílica em torno de 465, 800 e 1100 cm⁻¹, conforme Figura 1. A banda em torno de 1100 cm⁻¹ é referente ao estiramento assimétrico do tetraedro da rede de mesoporos atribuído ao grupo Si-O-Si. A banda em torno de 800 cm⁻¹ é relativa ao estiramento simétrico da ligação (Si-O-Si) e a banda em 465 cm⁻¹ está relacionada ao modo de vibração de deformação (Si—O—Si) (MOKHTAR e BASAHEL, 2014). As bandas em torno de 1640 cm⁻¹ e 3450 cm⁻¹ são atribuída a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos silanóis.

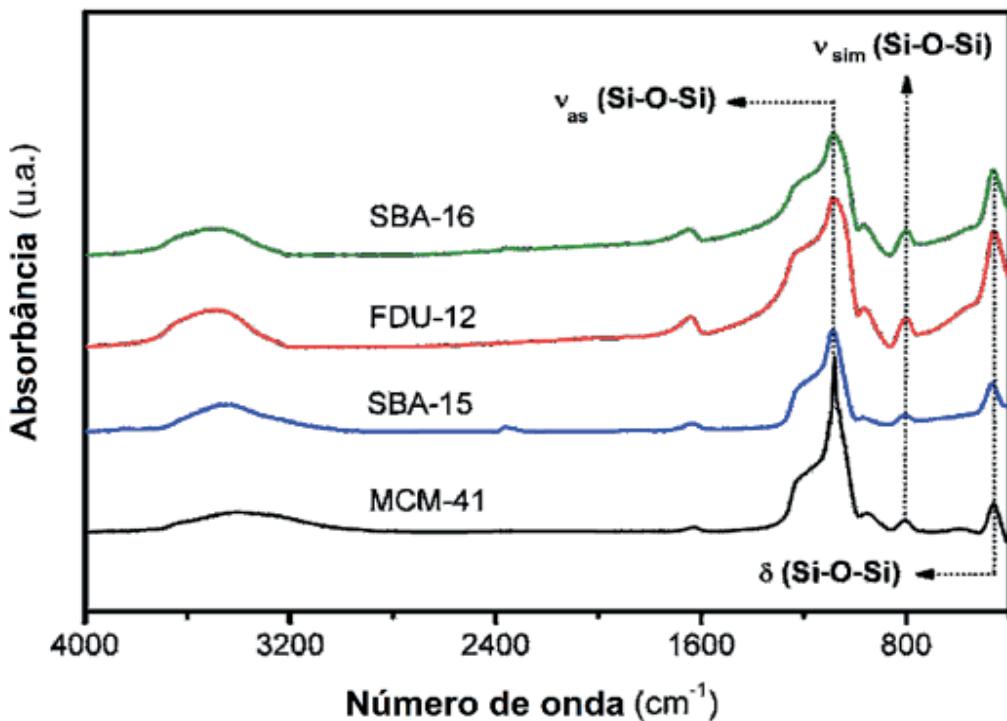


Figura 1. Espectros de FT-IR das sílicas mesoporosas estudadas.

As isotermas de sorção de nitrogênio (Figura 2) foram utilizadas para analisar as propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas usando os modelos de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Barrett–Joyner–Halenda (BJH). Na região de valores de pressão relativa entre $0,2 < p/p_0 < 0,95$ ocorreu a adsorção da segunda e terceira camadas de N_2 , a qual é acompanhada pela condensação nos mesoporos. Em todas as amostras, observou-se uma alta adsorção de N_2 a baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,1$), juntamente com a condensação capilar característica nos mesoporos a $p/p_0 \approx 0,43, 0,42, 0,65$ e $0,41$, para SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41, respectivamente.

As amostras SBA-16 e FDU-12 exibem uma isoterma de sorção de nitrogênio tipo IV e histerese tipo H2 indicando materiais mesoporosos com poros tipo gaiola. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com uma janela estreita e cavidade larga. A histerese da FDU-12 apresentou etapas de condensação íngremes localizados em pressões relativas de 0,85-0,88 e etapas de evaporação capilares muito íngremes no limite inferior da histerese de adsorção-dessorção (pressão relativa 0,48-0,49). Esse comportamento sugeriu que este material apresenta poros do tipo gaiola com entradas mais estreitas (janelas).

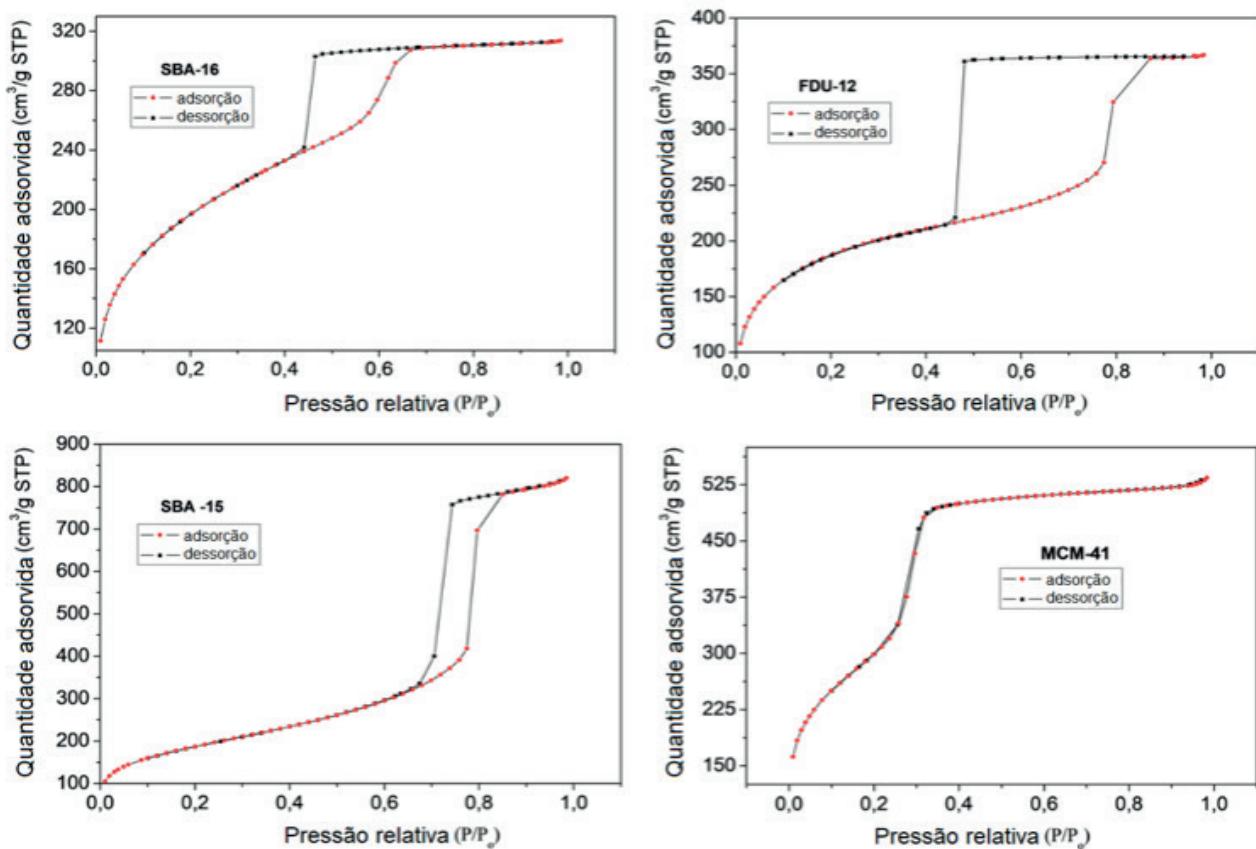


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (77 K) das sílicas mesoporosas estudadas.

Materiais do tipo MCM-41 possuem isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. No caso dos materiais do tipo SBA-15, as isotermas apresentam perfil semelhante, porém com a presença de histerese do tipo H1, associada a materiais porosos compostos por partículas esféricas uniformes ordenados, de acordo com a classificação da IUPAC. Todos esses comportamentos são compatíveis com amostras padrão na literatura (MEYNEN, COOL e VANSANT, 2009).

As principais propriedades texturais das amostras em investigação são resumidas na tabela abaixo, onde S_{BET} = área específica pelo método BET, P_s = tamanho médio de poro pelo método BJH, V_p = volume médio de poro pelo método BJH:

Amostra	SBA-16	FDU-12	SBA-15	MCM-41
S (m^2/g)	704	604	683	1069
P_s (nm)	7,1	5,2	7,6	2,6
V_p (cm^3/g)	0,4	0,6	1,1	0,9

Tabela 1. Propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica essencial para a verificação de estruturas de materiais. O MET pode produzir imagens que são as projeções da estrutura tridimensional e conter informações de fase cristalográfica. A Figura 3 mostra as imagens de MET das sílicas mesoporosas sintetizadas, cujas observações foram bastante concordantes com aquelas relatadas na literatura por Meynen, Cool e Vansant, (2009).

Para a SBA-16, imagens obtidas com o feixe incidente na direção paralela ao eixo dos poros (A), e na direção perpendicular ao eixo dos poros (B), confirmaram um arranjo cúbico de canais uniformes altamente ordenados.

Para a FDU-12, as imagens foram obtidas na direção [211] da cela unitária livre. Sob as observações do MET (A), a FDU-12 exibiu estrutura cúbica de face centrada (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), corroborando esta foi sintetizada com sucesso. Na FDU-12 cada cavidade esférica é conectada pelas cavidades vizinhas por meio de pequenas janelas. Se o sistema de poros dentro do FDU-12 é perfeitamente replicado, espera-se que a estrutura básica dos produtos seja um arranjo tridimensional de nanoesferas ligadas umas às outras por nanobastões curtos (como demonstrado em B).

As micrografias da amostra SBA-15, obtidas em diferentes orientações, revelaram o empacotamento hexagonal de cilindros mesoporosos, considerando que o feixe de elétrons foi introduzido ao longo dos canais (A). A imagem obtida com o feixe de elétrons introduzido perpendicularmente em relação à orientação dos poros, sugere o alinhamento dos canais, sendo os cilindros unidirecionais característicos da SBA-15 (B).

Por fim, para a amostra MCM-41, a imagem visualizada ao longo do eixo [010] (A) e a imagem visualizada ao longo do eixo [100] (B), revelaram mesoporos cilíndricos hexagonalmente ordenados.

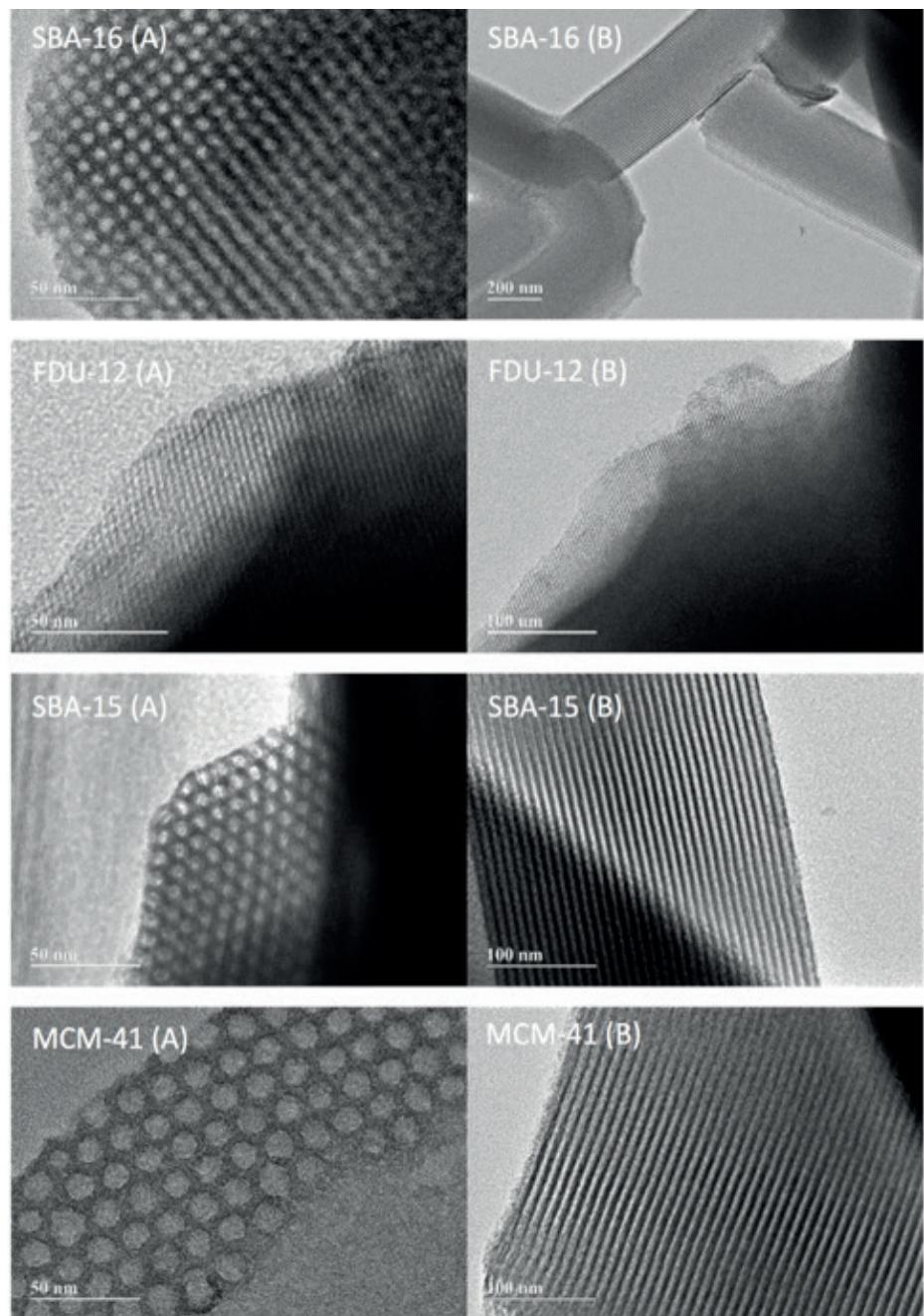


Figura 3. Micrografias (MET) das sílicas mesoporosas estudadas.

A ressonância do núcleo do isótopo 29 de silício (^{29}Si) permite determinar o ambiente químico deste átomo, fornecendo informações importantes sobre a estrutura e composição dos silicatos mesoporosos (MACKENZIE e SMITH, 2002; MEYNEN, COOL e VANSANT, 2009). Os átomos de silício estão localizados no centro de tetraedros de oxigênio e a rede de sílica pode ser descrita usando-se a nomenclatura em termos de Qn (MACKENZIE e SMITH, 2002). São espécies designadas como Q^4 $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, Q^3 $[\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})]$, onde temos a presença de um grupo silanol e Q^2 $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ com dois grupos silanóis. As unidades estruturais Q^4 representam tetraedros de SiO_4 interligados no interior das paredes do mesoporo, enquanto as unidades estruturais Q^3 e Q^2 estão presentes na superfície da parede associada aos grupos silanóis.

A Figura 4 mostra os espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras SBA-16, FDU-12, SBA-15 e MCM-41 calcinadas, e as respectivas deconvoluções pela função composta

Gaussiana-Lorenztiana, com a finalidade de obter mais informações estruturais em relação as espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 . As áreas abaixo dos sinais deconvoluídos são diretamente proporcionais às espécies das respectivas unidades estruturais da amostra, o que permite calcular a proporção relativa de ambientes de silício, o grau de condensação e a porcentagem molar de grupos silanóis, informações estas apresentadas na Tabela 2.

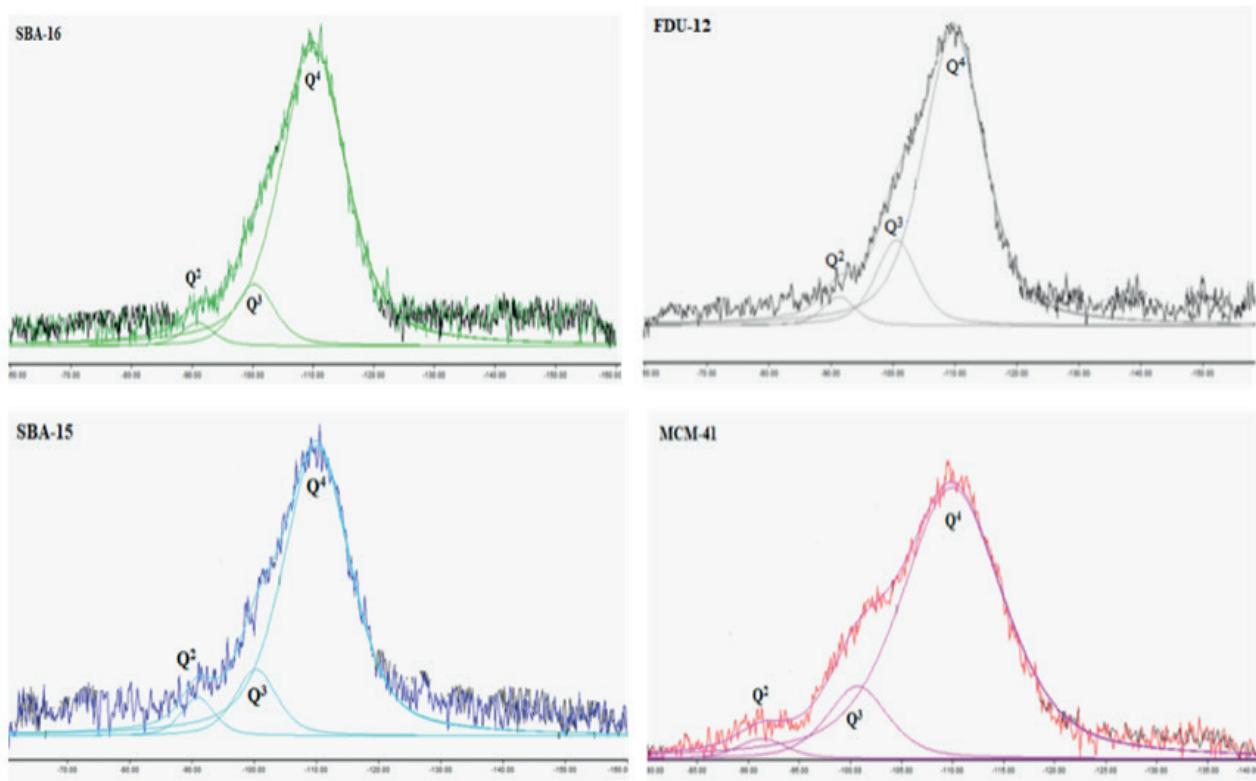


Figura 4. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das sílicas mesoporosas estudadas.

Para todos as sílicas mesoporosas, as intensidades relativas integradas dos sinais indicaram que a maioria dos átomos de silício pertence às subestruturas Q^4 , enquanto os ambientes Q^2 apresentaram a menor concentração. Entre as sílicas estudadas, a FDU-12 apresentou a maior concentração das espécies Q^3 e Q^2 (18%) e o grau de condensação (0,23), enquanto a SBA-16 apresentou a menor concentração de (14%) e o grau de condensação (0,17). A intensidade relativa dos valores de Q^n das sílicas mesoporosas depende fortemente do método de preparo e da temperatura de calcinação. A literatura enfatiza que dependendo dos parâmetros utilizados nestas etapas, as propriedades finais da superfície das sílicas (quantidade, distribuição dos grupos silanóis e a geometria do poro adotada) pode ser diferente. Por exemplo, foi afirmado que a SBA-15 e MCM-41 preparadas por diferentes rotas sintéticas e temperaturas de calcinação mostravam uma distribuição variável das espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 (YANG et al., 2004; BRAGA et al., 2011).

Amostra	Q ⁴	Q ³	Q ²	(Q ² +Q ³ /Q ⁴) ^a	Si-OH (%) ^b
SBA-16	85,6	11,1	3,3	0,17	17,7
FDU-12	81,4	15,4	3,2	0,23	21,8
SBA-15	82,6	11,9	5,5	0,21	22,9
MCM-41	83,7	13,3	3,0	0,19	19,3

Tabela 2. Proporção relativa de ambientes de silício, grau de condensação e porcentagem molar de grupos silanóis, das sílicas mesoporosas estudadas. ^a Grau de condensação; ^b Quantidade relativa de grupos silanóis (mol% Si) = [(2Q² + Q³)/(Q² + Q³ + Q⁴)] × 100

A distribuição relativa dos diferentes ambientes químicos e a quantidade percentual de Si-OH representam parâmetros importantes na determinação das prováveis reatividades das amostras, no entanto, é importante ter em mente que estes por si somente não são uma indicação da força dos sítios das sílicas mesoporosas, sendo necessários estudos complementares para determinação da acessibilidade e natureza dos silanóis de superfície.

Uma medição quantitativa do total de grupos OH e sua respectiva densidade considerando a área superficial específica (Tabela 3) foi realizada com os resultados obtidos por termogravimetria, seguindo equações e o modelo de Zhuravlev proposto na literatura (POTAPOV e ZHURAVLEV, 2010). O total de grupos OH representa o máximo de locais que cada sílica mesoporosa pode apresentar e ser acessado por uma molécula sonda adequada, i.e., tamanho e condição de adsorção apropriados.

Obtidos esses resultados, determinaram-se então a entalpia e o número médio dos sítios ácidos mais fortes (Tabela 3) por microcalorimetria em fase líquida de adsorção de piridina (py) como sonda. Pode-se notar que a quantidade total de sítios ácidos acessados pela piridina (n₁ + n₂) é inferior a aquela do total de grupos OH obtida pelo TG/DTG, demonstrando que existe um fator de disponibilidade real dos sítios ácidos presentes nas estruturas destes materiais, sendo evidenciada que nem todos estes são acessíveis para sonda utilizada. Existem razões que podem levar a que as concentrações no local sejam inferiores ao número real de OH na superfície de um material, como: hidroxilas inativas; interação estérica entre moléculas adjacentes que impede que um sítio OH seja acessível (GORTE, 1994).

Amostra	nT OH ^a (mmol/g)	aOH ^b (OH/nm ²)	−ΔH ₁ (kJ/mol)	n ₁ (mmol/g)	−ΔH ₂ (kJ/mol)	n ₂ (mmol/g)
SBA-16	1,68	1,44	66,1	0,28	58,6	0,32
FDU-12	1,61	1,60	74,5	0,26	56,2	0,41
SBA-15	2,57	2,26	39,0	0,06	24,3	0,40
MCM-41	1,46	0,82	68,3	0,27	45,8	0,74

Tabela 3. Número total de grupos silanóis obtido da dessorção térmica, entalpia média e número de sítios obtidos pela microcalorimetria de adsorção de piridina, considerando modelo de dois sítios. a Número total de grupos silanóis obtido por TG/DTG; b Densidade de silanóis - Cálculo de Zhuravilev =

$$\frac{nOH * (6,02 * 10^{23}) * 10^{-18}}{S_{BET}}.$$

Com base na entalpia de adsorção de py com os sítios acessados mais fortes, a ordem de acidez encontrada foi: FDU-12 > MCM-41 > SBA-16 > SBA-15 com $-\Delta H_1 = 74,5, 68,3, 66,1$ e $39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. A ordem da acidez reflete a acessibilidade da piridina aos grupos silanóis no interior dos poros das amostras. Embora todos os poros sejam grandes o suficiente para permitir a entrada de piridina, o local exato para a fixação da molécula não é o mesmo. Algumas das moléculas de piridina podem ser ligadas à superfície externa das diferentes amostras, as quais apresentam uma variedade de morfologias. No entanto, para as sílicas aqui estudadas, todas as entalpias dos locais mais fortes foram maiores que o da sílica gel, o que confirmou um estudo anterior para a MCM-41 (BRAGA et al., 2011). Esses valores indicam um ambiente de grupo silanol altamente polar dentro dos canais das sílicas mesoporosas, que provavelmente expõe os grupos hidroxila nas paredes mesoporosas devido à rigidez de sua estrutura. O efeito de confinamento dos grupos silanóis da estrutura no interior dos poros provavelmente aumentará a distância de ligação O-H, o que fortaleceria a interação de ligação de hidrogênio com a piridina.

Os espectros de piridina adsorvida no FT-IR (Figura 5) confirmam que apenas ligação de hidrogênio está presente nas sílicas mesoporosas com duas bandas em todas as amostras. Isso concordou com a literatura (CHRONISTER e DRAGO, 1993; BRAGA et al., 2011), que atribuiu essas bandas como diferentes grupos Si-OH na superfície. Quando isolados, estes são ácidos mais fracos em comparação com os grupos em ponte, que têm pelo menos três grupos silanóis sendo compartilhados. Assim, o local mais forte é formado por essas hidroxilas de ponte e o segundo local provavelmente está relacionado ao silanol isolado. O silanol isolado na superfície tem maior suscetibilidade à di-hidroxilação do que os grupos hidroxila nos das amostras.

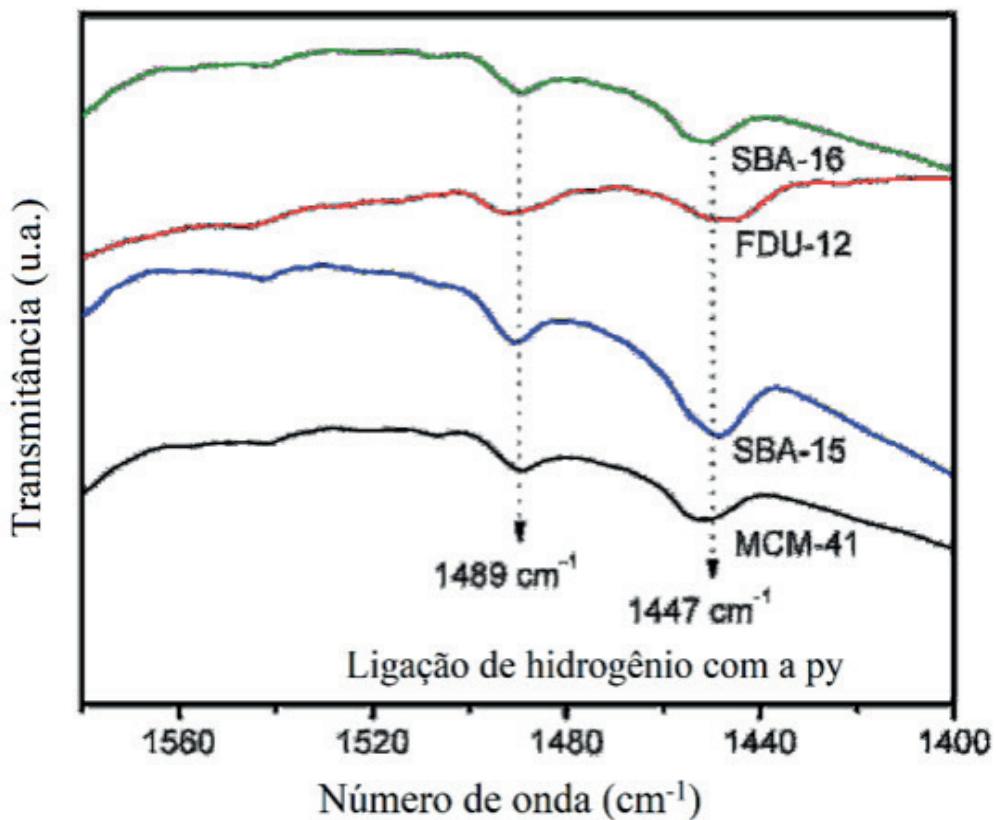


Figura 5. Espectros FTIR de piridina adsorvida nas sílicas mesoporosas estudadas.

4 | CONCLUSÃO

A preparação de sílicas mesoporosas ordenadas são de crescente interesse na pesquisa devido as suas várias aplicações em reações ou separações envolvendo moléculas grandes. Esse trabalho descreveu a síntese, caracterização e propriedades ácidas das sílicas mesoporosas com estrutura cúbica (SBA-16 e FDU-12) e mesoestrutura hexagonal (SBA-15 e MCM-41). As análises de FT-IR, adsorção/dessorção de N_2 a baixa temperatura (77 K), MET e MAS-RMN de ^{29}Si confirmaram que as sínteses adotadas produzem sólidos com poros definidos e com ordenamento estrutural de longo alcance. Pode ser determinado por calorimetria de adsorção de piridina em fase líquida que as sílicas mesoporosas sintetizadas possuem dois sítios ativos diferentes, sendo mais fortes que os da sílica gel e apresentando para os sítios mais fortes a seguinte ordem: FDU-12 ($\Delta H = -74,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) > MCM-41 ($\Delta H = -68,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-16 ($\Delta H = -66,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) > SBA-15 ($\Delta H = -39,0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Uma importante discussão sobre a real disponibilidade de grupos ácidos silanóis presentes nas estruturas destes materiais foi elencada, sendo evidenciada que nem todos são acessíveis pela molécula prova. Por fim, demonstrou-se que a natureza da acidez das sílicas mesoporosas estava relacionada a sítios de ligação de hidrogênio presentes na superfície e sobretudo, os mais fortes, nos poros dos materiais.

REFERÊNCIAS

- BIAGLOW, A. I. et al. **A Study of Dealuminated Faujasites**. *Journal of Catalysis*, v. 148, n. 1, p. 213–223, jul. 1994.
- BRAGA, P. R. S. et al. **Liquid phase calorimetric-adsorption analysis of Si-MCM-41: Evidence of strong hydrogen-bonding sites**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 139, n. 1–3, p. 74–80, mar. 2011.
- CHRONISTER, C. W.; DRAGO, R. S. **Determination of hydrogen-bonding acid sites on silica using the Cal-Ad method**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 11, p. 4793–4798, jun. 1993.
- COSTA, A. A. et al. **Immobilization of Fe, Mn and Co tetraphenylporphyrin complexes in MCM-41 and their catalytic activity in cyclohexene oxidation reaction by hydrogen peroxide**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 282, n. 1–2, p. 149–157, mar. 2008.
- GRUDZIEN, R. M.; GRABICKA, B. E.; JARONIEC, M. **Effective method for removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination**. *J. Mater. Chem.*, v. 16, n. 9, p. 819–823, 2006.
- KRUK, M.; HUI, C. M. **Synthesis and characterization of large-pore FDU-12 silica**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 114, n. 1–3, p. 64–73, set. 2008.
- MACKENZIE, K.; SMITH, M. E. **M multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials**. [s.l.] Pergamon, 2002.
- MEOTO, S. et al. **Effect of stirring rate on the morphology of FDU-12 mesoporous silica particles**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 249, p. 61–66, set. 2017.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. **Verified syntheses of mesoporous materials**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 125, n. 3, p. 170–223, out. 2009.
- MOKHTAR, M.; BASAHEL, S. N.; ALI, T. T. **Ethanol to hydrocarbons using silver substituted polyoxometalates: Physicochemical and catalytic study**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 1, p. 46–53, jan. 2014.
- PEREGO, C.; MILLINI, R. **Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials**. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42, n. 9, p. 3956–3976, 2013.
- POTAPOV, V. V.; ZHURAVLEV, L. T. **Temperature Dependence of the Concentration of Silanol Groups in Silica Precipitated from a Hydrothermal Solution**. *Glass Physics and Chemistry*, v. 31, n. 5, p. 661–670, set. 2005.
- TAGUCHI, A.; SCHÜTH, F. **Ordered mesoporous materials in catalysis**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 77, n. 1, p. 1–45, jan. 2005.
- YANG, C.-M. et al. **Stepwise Removal of the Copolymer Template from Mesopores and Micropores in SBA-15**. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 15, p. 2918–2925, jul. 2004.
- ZHAO, D. et al. **Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, jun. 1998.

UMA EFICIENTE SÍNTESE DE DERIVADOS DE TRIARILMETANO

Data de aceite: 25/06/2020

Data de submissão: 01/04/2020

Shirley Muniz Machado Rodrigues

Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP.
<http://lattes.cnpq.br/4442447468208188>

Giovanni Stoppa Baviera

Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP.
<http://lattes.cnpq.br/5525160962386198>

Daniel Previdi

Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP.
<http://lattes.cnpq.br/1154505770578904>

Alexandre de Almeida Matias

Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP.
<http://lattes.cnpq.br/2273291576386898>

Paulo Marcos Donate

Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Departamento de Química, Ribeirão Preto – SP.
<http://lattes.cnpq.br/3060964061145182>

RESUMO: O pentacloreto de nióbio (NbCl₅) foi usado como ácido de Lewis em reações do tipo arilação de Friedel-Crafts para obter de maneira eficiente derivados de triarilmethano, utilizando diversos arenos e aldeídos aromáticos como materiais de partida. Como o pentacloreto de nióbio é um poderoso agente ativante e também altamente oxofílico, ele é capaz de promover reações de Friedel-Crafts intermoleculares e intramoleculares. Foram realizados diversos ensaios com o objetivo de encontrar as melhores condições de reação, variando o solvente, o tempo reacional e as concentrações dos reagentes. A metodologia desenvolvida mostrou-se bastante eficiente, pois os derivados de triarilmethano foram obtidos com elevados rendimentos, tempos reacionais curtos e condições de reação suaves.

PALAVRAS-CHAVE: Triarilmethano, pentacloreto de nióbio, reações de arilação Friedel-Crafts.

AN EFFICIENT SYNTHESIS OF TRIARYLMETHANE DERIVATIVES

ABSTRACT: We studied the use of niobium pentachloride (NbCl₅) as Lewis acid in Friedel-Crafts arylation reactions to obtain triarylmethanes, using various arenes and aromatic aldehydes. As niobium pentachloride is a powerful activating and also highly oxophilic

agent, it is capable of promoting intermolecular and intramolecular Friedel-Crafts reactions. Several tests were carried out in order to find the best reaction conditions, varying the solvent, the reaction time and the concentrations of the reagents. The developed methodology proved to be quite efficient and practical, because the triarylmethanes obtained showed high yields in short reaction times and mild reaction conditions.

KEYWORDS: Triarylmethane, niobium pentachloride, Friedel Crafts arylation reactions.

1 | INTRODUÇÃO

1.1 Um pouco sobre o nióbio

O nióbio é um elemento químico pertencente à família 5A da tabela periódica, o seu número atômico é 41, e sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante e com estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é macio e dúctil. O nióbio é o elemento menos eletropositivo da família 5A e seu elétron extra na camada 'd' aumenta fortemente a ligação metal-metal, levando a um alto ponto de fusão, alto ponto de ebulição e uma entalpia de atomização superior aos seus vizinhos da família 4A. O nióbio apresenta estados de oxidação variável de +5 até -1, no entanto, o estado de oxidação +5 é o mais estável (GREENWOOD e EARNSHAW, 1998).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil é detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, com cerca de 98% do metal existente. Além disso, de acordo com o Serviço Geológico do Brasil, o país é responsável por cerca de 90% de toda a comercialização de nióbio no planeta, seguido por Canadá e Austrália.

Entre suas diversas utilidades o nióbio é utilizado para aumentar a resistência do aço. Segundo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), 100 gramas de nióbio, são suficientes para tratar uma tonelada de aço (AGÊNCIA BRASIL, 2019).

1.2 O pentacloreto de nióbio e algumas aplicações em síntese orgânica

O pentacloreto de nióbio é um poderoso agente ativante em várias reações orgânicas. Sendo um reagente bastante oxofílico e também um ácido de Lewis, o pentacloreto de nióbio tem sido bastante utilizado na área de síntese orgânica (da SILVA-FILHO, 2006), como por exemplo, em reações de Diels-Alder (CONSTANTINO et al., 2006), (CONSTANTINO; LACERDA e Da SILVA, 2002), reações de Friedel-Crafts (POLO et al., 2008), reações multicomponentes (Dos SANTOS e Da SILVA-FILHO, 2012), reações de proteção e desproteção de grupos funcionais (da SILVA-FILHO, 2006), reações de Mannich (WANG et al.;2007), e várias outras (LACERDA et al., 2012), (ANDRADE, 2004), (ANDRADE e ROCHA, 2006).

Um exemplo dessas reações é a síntese de derivados do 4-aryl-3,4-di-hidrocumarinas através da reação multicomponente entre 3,5-dimetoxifenol, malonato de dimetila e diferentes aldeídos aromáticos, na presença de pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis (Dos SANTOS e Da SILVA-FILHO, 2012), conforme mostrado na Figura1.

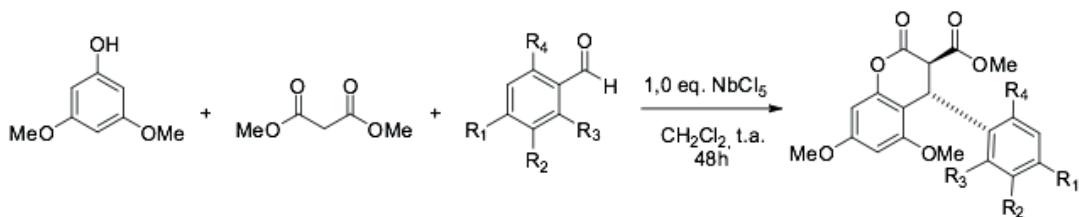


Figura 1. Reação multicomponente mediada por NbCl5.

Outro exemplo é a síntese de derivados da 1-indanona, utilizando o NbCl5 como ácido de Lewis em reações de acilação de Friedel-Crafts intramolecular de ácidos 3-arylpropanóicos (POLO et al., 2008), conforme mostrado na Figura 2.

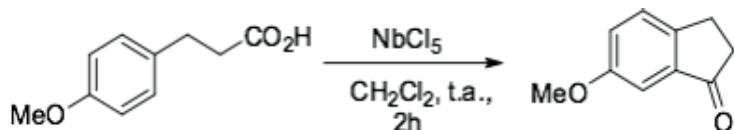


Figura 2. Reação de acilação de Friedel-Crafts mediada pelo NbCl5.

1.3 Os derivados de triarilmétano

Os derivados de triarilmétano são uma classe de compostos que possuem como principal característica estrutural a presença de um átomo de carbono central ligado a três anéis aromáticos. São compostos que vêm ganhando reconhecimento da comunidade científica devido as suas aplicações em variados campos da ciência (MONDAL e PANDA, 2014). Por exemplo, alguns triarilmétanos possuem atividades antifúngicas (TAFI, et al., 2002) e antituberculose (RECANATINI, CAVALLI e VALENTI, 2002). Outros derivados de triarilmétano estão sendo estudados em reações fotoquímicas e em processos foto-oxidativos (DUXBURY, 1993). Além disso, há diversos exemplos de aplicações de triarilmétanos na ciência dos materiais como sondas fluorescentes e sensores metal-íon (IRIE, 1983).

2 | OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho consistiu em investigar a preparação de derivados de triarilmétano via arilação de Friedel-Crafts, utilizando o pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis, conforme mostrado na Figura 3.

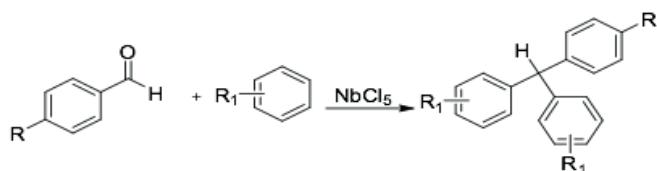


Figura 3. Preparação de derivados de triarilmétano mediada por pentacloreto de nióbio.

3 | MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Procedimento geral da reação de arilação mediada por NbCl5

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio. Primeiramente, adicionou-se 1 mmol do aldeído em 5 mL de diclorometano anidro e essa solução foi resfriada a 0°C, sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se à mistura reacional 1 mmol do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) e 2 mmol do areno. Então, o banho de gelo foi retirado para que a temperatura da mistura reacional aumentasse até a temperatura ambiente. O desenvolvimento e o final da reação foram monitorados por cromatografia em camada delgada. Ao final da reação, adicionou-se uma solução saturada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o produto foi extraído com éter etílico (3 x 20 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl , secada com sulfato de magnésio anidro, filtrada e o solvente foi eliminado sob pressão reduzida. O produto bruto obtido foi, posteriormente, purificado através de uma coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando como eluente um gradiente da mistura de n-hexano e acetato de etila (de 95:5 a 80:20).

3.2 Dados espectroscópicos dos compostos sintetizados

Os pontos de fusão e os dados espectroscópicos dos compostos sintetizados, bem como os seus respectivos espectros, podem ser encontrados em Rodrigues et al., (2019).

4 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os primeiros ensaios foram realizados utilizando o benzaldeído (1) como substrato nas reações com os arenos 3a-3g mostrados nas reações 1 a 7 da Tabela 1. Também foram realizados ensaios utilizando o 4-nitrobenzaldeído (2) com os mesmos arenos 3a-3g mostrados nas reações 8 a 14 da Tabela 1. Todas as reações foram realizadas empregando 1 equivalente de NbCl_5 em diclorometano (DCM) à temperatura ambiente, conforme mostrado na Figura 4.

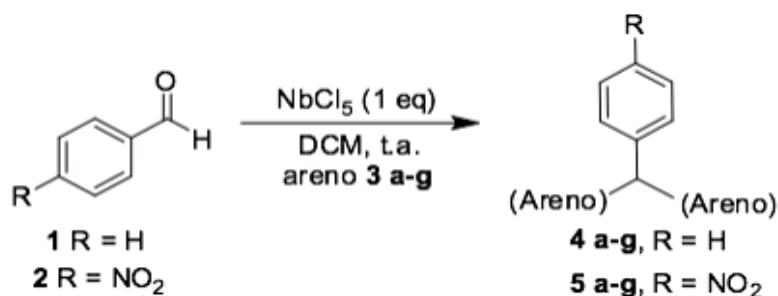


Figura 4. Reações entre derivados do benzaldeído e diversos arenos.

Reação	Triarilmetano 4 Rendimento (%)	Reação	Triarilmetano 5 Rendimento (%)
Material de partida:	Benzaldeído (1)		4-nitrobenzaldeído (2)
Areno			
1			
	3a	4a	5a
		8	
	0		70:30 <i>p,p':o,o'</i> 67
2			
	3b	4b	5b
		9	
	66		77
3			
	3c	4c	5c
		10	
	59		72
4			
	3d	4d	5d
		11	
	62		75

5			12	
			83:17 <i>p,p':o,o'</i>	83:17 <i>p,p':o,o'</i>
		58		72
6			13	
		4f		5f
			85	
7			14	
		4g		5g
			90	
				98

Tabela 1. Reações entre derivados do benzaldeído e diversos arenos, conforme a Figura 4.

O primeiro areno utilizado na reação com o benzaldeído (1) (reação 1 da Tabela 1) foi o tolueno (**3a**), mas o triarilmethano **4a** desejado não foi obtido. Em seguida, os xilenos **3b-3d** foram utilizados nas reações com o benzaldeído (1) (reações 2-4 da Tabela 1), e produziram os desejados correspondentes derivados de triarilmethano **4b**, **4c** e **4d** com rendimentos de 66, 59 e 62%, respectivamente. Diferentemente do tolueno, que possui apenas um grupo substituinte doador de elétrons (metila), os xilenos possuem dois grupos substituintes doadores de elétrons (duas metilas), o que faz com que o anel aromático desses compostos seja mais reativo quando comparado ao anel aromático do tolueno, justificando, assim, os resultados apresentados na Tabela 1. A reação entre o benzaldeído (1) e o anisol (**3e**) (reação 5 da Tabela 1) produziu o esperado triarilmethano **4e** com um rendimento de 58%, na forma de uma mistura de produtos contendo 83% do isômero *para,para'* e 17% do isômero *ortho,ortho'*. As reações entre o benzaldeído (1) e os arenos **3f** (1,4-dimetoxibenzeno) e **3g** (1,2,4-trimetoxibenzeno) (reações 6 e 7 da Tabela 1) resultaram nos esperados triarilmethano **4f** e **4g**, com rendimentos de 75 e 90%, respectivamente.

Finalizadas as reações com o benzaldeído (1), utilizou-se o 4-nitrobenzaldeído (**2**) como eletrófilo nas reações com os mesmos arenos da Tabela 1. Ao utilizar o tolueno (**3a**) (reação

8 da Tabela 1), observou-se que, diferentemente da reação entre o benzaldeído e o tolueno (reação 1 da Tabela 1), a reação com o 4-nitrobenzaldeído resultou no esperado triarilmetano 5a, com um rendimento de 67%, na forma de uma mistura de produtos contendo 70% do isômero *para* e 30% do isômero *ortho*. O 4-nitrobenzaldeído é um eletrófilo mais reativo que o benzaldeído devido ao efeito retirador de elétrons do grupo nitro (-NO₂), que torna o carbono do grupo formila mais deficiente em elétrons, o que justifica o resultado observado na reação 8 da Tabela 1.

Em seguida, foram realizadas as reações entre os xilenos **3b-3d** e o 4-nitrobenzaldeído (**2**) (reações 9-11 da Tabela 1), que resultaram nos triarilmetanos **5b**, **5c** e **5d** esperados, com rendimentos de 77, 72 e 75%, respectivamente. A reação entre o 4-nitrobenzaldeído (**2**) e o anisol (**3e**) (reação 12 da Tabela 1) produziu o triarilmetano **5e** esperado com um bom rendimento de 72%, na forma de uma mistura de produtos contendo 83% do isômero *para* e 17% do isômero *ortho*. Na reação do 4-nitrobenzaldeído (**2**) com o 1,4-dimetoxibenzeno (**3f**) o triarilmetano **5f** foi obtido com um melhor rendimento de 85% (reação 13 da Tabela 1). Por último, quando foi utilizado o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**), o triarilmetano **5g** foi obtido com um excelente rendimento de 98% (reação 14 da Tabela 1).

De maneira geral, em termos de regiosseletividade desta reação, foi observado que a posição *para* foi favorecida no ataque náucleofílico. Somente nos casos em que a posição para encontra-se bloqueada por algum grupo substituinte é que se observou o favorecimento da posição *ortho*, como foram os casos das reações 4, 6, 11 e 13, apresentadas na Tabela 1.

Também foram realizadas outras reações visando ampliar o escopo desta metodologia com relação a outros aldeídos. Para isso, fixou-se um areno (o 1,2,4-trimetoxibenzeno, **3g**), que foi colocado para reagir com aldeídos contendo diferentes grupos substituintes (doadores e retiradores de elétrons), conforme mostrado na Figura 5 e na Tabela 2. O 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) foi escolhido pois apresentou os melhores resultados nas reações com o benzaldeído (**1**) e com o 4-nitrobenzaldeído (**2**), conforme já discutido anteriormente (Tabela 1).

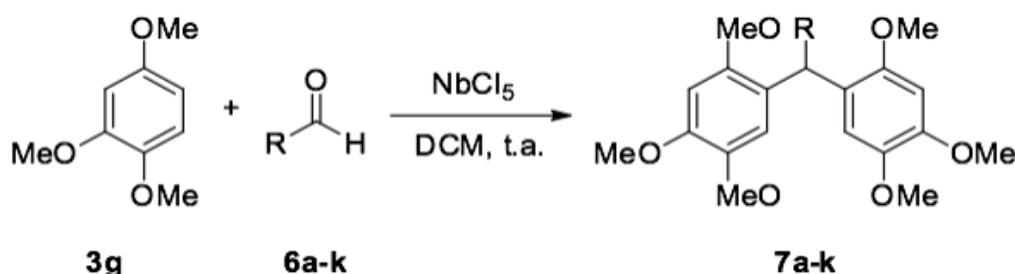


Figura 5. Reações entre o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) e diversos aldeídos.

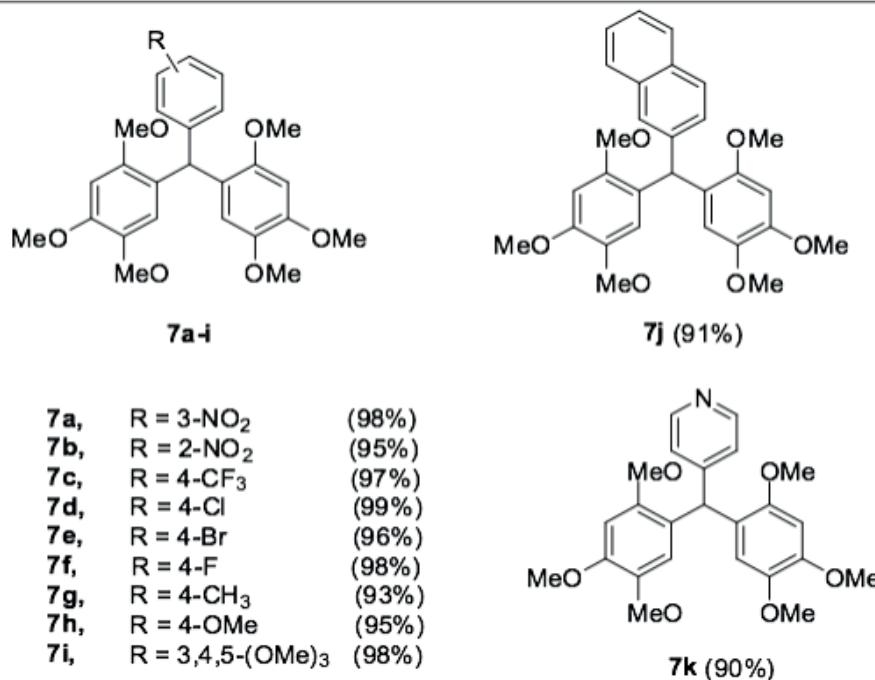


Tabela 2. Produtos das reações entre o 1,2,4-trimetoxibenzeno (3g) e diversos aldeídos, conforme a Figura 5.

Conforme mostrado na Tabela 2, as reações realizadas entre o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) e os aldeídos 3-nitrobenzaldeído e 2-nitrobenzaldeído produziram os triarilmétanos **7a** e **7b** com ótimos rendimentos (95 e 98%, respectivamente). Além disso, os derivados de benzaldeído contendo grupos substituintes retiradores de elétrons (CF₃, Cl, Br e F) na posição para também forneceram os triarilmétanos esperados (**7c-7f**) com excelentes rendimentos (96-99%). Da mesma forma, quando foram empregados nas reações com o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) os derivados de benzaldeído contendo grupos substituintes doadores de elétrons [4-CH₃, 4-OMe e 3,4,5-(OMe)₃], também foram produzidos os triarilmétanos esperados (**7g-7i**) com altos rendimentos (93-98%).

Finalmente, foram testadas as reações envolvendo o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) e os compostos 2-naftaldeído e piridina-4-carboxaldeído. Ambas as reações resultaram nos triarilmétanos **7j** e **7k**, com rendimentos de 91% e 90%, respectivamente.

Porém, as reações realizadas com outros aldeídos aromáticos e alifáticos, tais como: cinamaldeído, fenilacetaldeído, pentanal e octanal, não resultaram nos triarilmétanos desejados, provavelmente devido a formação de carbocations que não são estabilizados simultaneamente pela carbonila e pelo anel aromático. A estabilização simultânea desses dois grupos é que garante o sucesso desta metodologia.

5 | CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostraram que a metodologia desenvolvida, utilizando o pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis da reação, foi bastante eficiente, tendo sido

obtidos diversos derivados de triarilmétano com bons rendimentos (59-98%). Esse método utiliza um equivalente de NbCl_5 em diclorometano para promover reações de arilação de Friedel-Crafts entre arenos e derivados de benzaldeído sob condições experimentais suaves (temperatura ambiente).

O escopo deste procedimento foi aumentado com o uso da reação entre o 1,2,4-trimetoxibenzeno (**3g**) e diversos aldeídos contendo diferentes grupos substituintes (doadores e retiradores de elétrons).

Baseado nos resultados obtidos, podemos concluir que esta reação é mais favorecida quando realizada entre aldeídos altamente eletrofílicos e arenos ricos em elétrons.

REFERÊNCIAS

Agência Brasil. **Brasil tem 90% do mercado mundial de nióbio, metal exaltado por Bolsonaro**. Exame, 24 de nov. de 2019. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/brasil-detem-90-do-mercado-mundial-de-niobio/>>. Acesso em: 29 de mar. de 2019.

ANDRADE, C.K.Z. **Niobium pentachloride in organic synthesis: Applications and Perspectives**. *Current Organic Synthesis*, v. 1, p. 333-353, 2004.

ANDRADE, C.K.Z.; ROCHA, R.O.; **Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis**. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, v. 3, p. 271-280, 2006.

CONSTANTINO, M.G. et al. **Core structure of eremophilanes and bakkanes through niobium catalyzed diels-alder reaction: synthesis of (±)-Bakkenolide A**. *Journal of Organic Chemistry*, v. 71, p. 9880-9883, 2006.

CONSTANTINO, M.G.; LACERDA, V.; da SILVA, G.V.J.; **Niobium pentachloride activation of enone derivatives: Diels-Alder and conjugate addition products**. *Molecules*, v. 7, p. 456-464, 2002.

da SILVA-FILHO, L.C.; **Pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em reações de cicloadição [2+2] e [4+2]**. 2006. Tese (Doutorado em Química Orgânica), FFCLRP-USP, Ribeirão Preto. 2006.

dos SANTOS, W.H.; da SILVA-FILHO, L.C. **NbCl_5 -Promoted Synthesis of 4-Aryl-3,4-dihydrocoumarins by Multicomponent Reaction**. *Synthesis*, v. 44, p. 3361-3365, 2012.

DUXBURY, D.F. **The photochemistry and photophysics of triphenylmethane dyes in solid and liquid media**. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 381-433, 1993.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of Materials**; ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.

IRIE, M. **Light-induced reversible pH change**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 105, p. 2078-2079, 1983.

LACERDA, V. et al. **The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis**. *Aldrichimica Acta*, v. 45, p. 19-27, 2012.

MONDAL, S.; PANDA, G. **Synthetic methodologies of achiral diarylmethanols, diaryl and triarylmethanes (TRAMs) and medicinal properties of diaryl and triarylmethanes—an overview**. *RSC Advances*, v. 4, p. 28317-28358, 2014

POLO, E. C. et al. **Síntese de 1-indanonas através da reação de acilação de Friedel-Crafts**

intramolecular utilizando NbCl₅ como ácido de Lewis. *Química Nova*, v. 31, p. 763-766, 2008.

RECANATINI, M.; CAVALLI, A.; VALENTI, P. **Nonsteroidal aromatase inhibitors: recent advances.** *Medicinal Research Reviews*, v. 22, p. 282-304, 2002.

RODRIGUES, S.M.M. et al. **Niobium Pentachloride Mediated (Hetero)aromatic Aldehyde Friedel-Crafts Hydroxyalkylation with Arenes: An Efficient Strategy to Synthesize Triarylmethanes.** *Synthesis-Stuttgart*, v. 51, p. 4498-4506, 2019.

TAFI, A. et al. **Antifungal agents. 10.** New derivatives of 1-[(aryl)[4-aryl-1H-pyrrol-3-yl] methyl]-1H-imidazole, synthesis, anti-candida activity, and quantitative structure-analysis relationship studies; *Journal of Medicinal Chemistry*, v. 45, p. 2720-2732, 2002.

WANG, R. et al. **Trifluoroacetic acid-catalyzed one-pot Mannich reactions: syntheses of piperidines and β-aminoketones via an imine-based three-component reaction.** *Tetrahedron Letters*, v. 48, p. 2071-2073, 2007.

IDENTIFICAÇÃO NÃO INVASIVA DE MATERIAL POLIMÉRICO COM A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FTIR: BANCO DE DADOS DE REFERÊNCIA E APLICAÇÃO PRÁTICA

Data de aceite: 25/06/2020

Fabrício de Melo Rodrigues Barbosa

Instituto de Física da Universidade de São Paulo,
São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/2590267791544713>

Márcia de Almeida Rizzutto

Departamento de Física Nuclear do Instituto de
Física da Universidade de São Paulo,
São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/0284791309350193>

Wanda Gabriel Pereira Engel

Departamento de Física Nuclear do Instituto de
Física da Universidade de São Paulo,
São Paulo – SP.

<http://lattes.cnpq.br/0188862863552822>

RESUMO: Este trabalho, vinculado ao Grupo de Arqueometria e Ciência Aplicada ao Patrimônio, teve por objetivo utilizar metodologias de análises físico-químicas para estudo de material polimérico, o qual faz uso da técnica FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) para caracterizar um conjunto de amostras de referência de polímeros e ainda uma aplicação prática de estudo de obras que possuam polímeros da coleção da Pinacoteca do Estado de São Paulo. As medidas de FTIR permitem a construção de um banco de dados de referência de polímeros

para a utilização nas análises in situ com o equipamento Alpha da Brucker®. As informações deste banco de referência permitiram o estudo e a identificação dos materiais poliméricos de objetos pertencentes às coleções dos museus de São Paulo, particularmente os objetos de arte da Pinacoteca do Estado de São Paulo e os museus da Universidade.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros, FT-IR, patrimônio histórico, infravermelho, obras de arte.

**NON-INVASIVE IDENTIFICATION
OF POLYMERIC MATERIAL WITH
FTIR SPECTROSCOPY TECHNIQUE:
REFERENCE DATABASE AND PRACTICAL
APPLICATION**

ABSTRACT: This research, linked to the Archaeometry and Science Applied to Patrimony Group, aims to use methods of chemical techniques to study polymeric material, using FTIR technique (Infrared Spectroscopy with Fourier Transform) to characterize a set of reference samples of polymers and also a practical application to study artworks which contains polymers from the collection of the Pinacoteca of the State of São Paulo. With the FTIR measurements, it is possible to build a polymer reference database for use on-site analysis with Brucker® Alpha equipment. The

information from this reference bank allows the study and identification of polymeric materials of objects belonging to the collections of São Paulo museums, specifically the art objects of the Pinacoteca do Estado de São Paulo and the museums of the University.

KEYWORDS: Polymers, FT-IR, historical patrimony, infrared, artworks.

1 | INTRODUÇÃO

A análise de materiais através de métodos não invasivos possibilita o estudo de diversos componentes existentes nos materiais utilizando diferentes técnicas espectroscópicas, como XRF (“X-Ray Fluorescence”, Fluorescência de Raios X), Raman e FT-IR (BITSCHMIKKEL et al., 2017).

Os métodos não invasivos são recursos que permitem assegurar a integridade da obra ou do artefato a ser alvo de estudo, sem a necessidade de retirar amostras da peça (SAVIELLO et al. 2016; BRUNI et al. 2018). A portabilidade dos equipamentos leva a aplicações e uso destes em diferentes situações, no entanto ainda há necessidade de estudos que possibilitem a investigação das respostas dos equipamentos e de suas capacidades e limitações, contribuindo tanto para o conhecimento de materiais como auxiliando em áreas interdisciplinares com informações sobre os componentes, seu estado de conservação ou degradação. Particularmente na área de arqueometria, estas informações podem ser úteis para os profissionais da área de conservação e restauração do patrimônio cultural. Em específico, o uso da técnica FT-IR é relevante já que os acervos dos museus podem possuir um conjunto grande de obras confeccionadas com material polimérico, e a identificação do tipo de material pode auxiliar no processo de guarda destas obras. Particularmente a Pinacoteca do Estado de São Paulo possui um conjunto grande de obras com componentes poliméricos.

De fato, a utilização da técnica FTIR em polímeros é apenas uma das possibilidades existentes, não se restringindo a plásticos, mas abrangendo outros materiais que podem ser identificados e caracterizados com esta técnica. (TOMASINI, SIRACUSANO E MAIER, 2012; VAHUR, KNUUTINEN E LEITO, 2009; BRUNI et al., 2018).

1.1 Técnica de Infravermelho com transformada de Fourier

Os átomos que constituem as moléculas estão em constante movimento, tanto de rotação como de vibração. Estas vibrações envolvem níveis de energia quantizados, os quais são bem específicos e determinados para cada tipo de substância. Desta forma, ao submeter o material a radiação infravermelho, estas moléculas podem absorver a energia fornecida e então serem promovidas a um nível de excitação maior. Distinguindo cada um desses níveis de energia, é então possível analisar e diferenciar as ligações presentes em cada substância.

De maneira geral, estas vibrações são caracterizadas como axiais e radiais, a primeira envolvendo o afastamento e aproximação entre os núcleos da substância em questão, e

o segundo envolvendo a variação na angulação entre os mesmos. A Figura 1 ilustra os modelos de vibrações existentes.

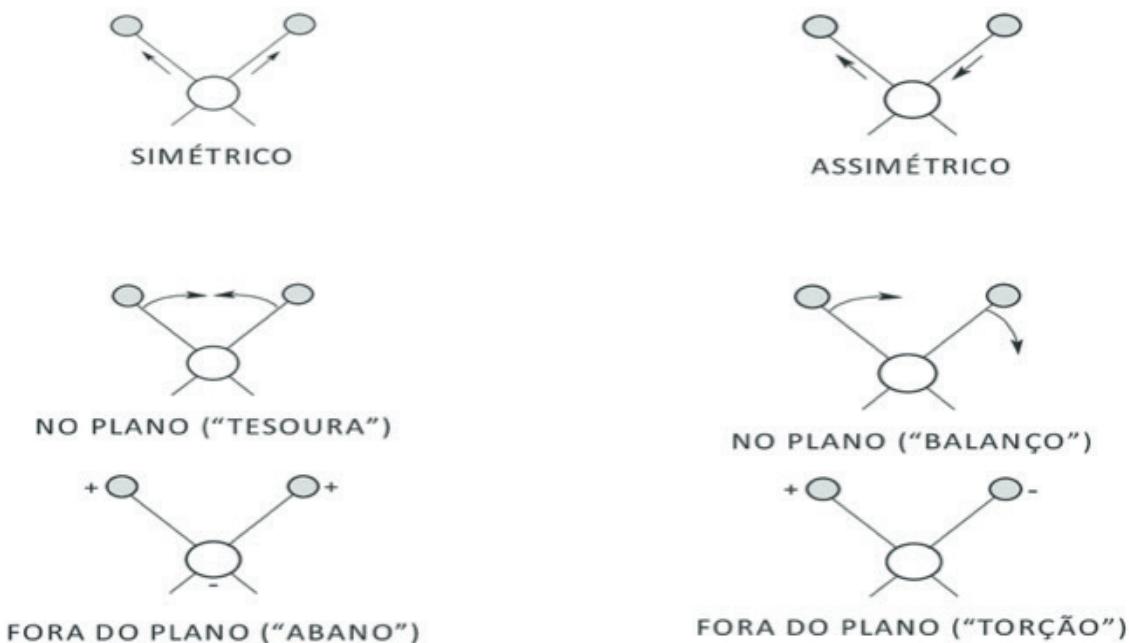


Figura 1. modelos de vibrações moleculares. Fonte: adaptador de SKOOG et al. (2000).

Utilizando a radiação infravermelho, é então possível excitar as moléculas presentes no material de diversas formas, e, portanto, distinguir através da análise do espectro gerado as diferentes ligações presentes no material, envolvendo diferentes níveis de energia. O equipamento utilizado, Bruker Alpha Spectrometer, tem o funcionamento semelhante a um interferômetro de Michelson. A luz proveniente de uma fonte atinge a amostra (Figura 2), gerando um espectro coletado pelo aparelho, o qual é analisado matematicamente, através das Transformadas de Fourier, gerando informações úteis a respeito da amostra, como por exemplo, sua capacidade de absorção e emissão de energia em modos vibracionais. Para tanto, duas técnicas foram utilizadas: a primeira chamada de ATR, “Attenuated Total Reflectance”, na qual a amostra (líquida ou, no nosso caso, sólida) é colocada diretamente em contato com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), pelo qual a luz atravessa até atingir a amostra, retornando ao detector para gerar um espectro.

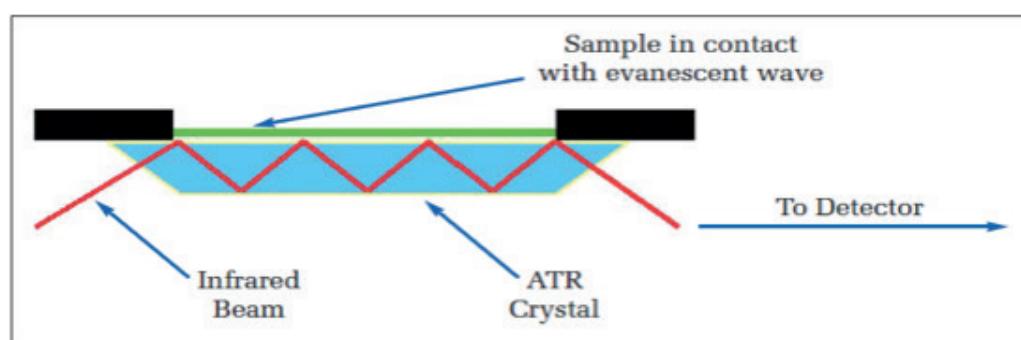


Figura 2. Diagrama de medidas no cristal ATR. Fonte: Perkin Elmer.

A segunda técnica é semelhante à primeira, pois mede a absorbância da amostra, diferindo na captação de informação: a fonte de luz incide radiação eletromagnética no alvo (amostra), os quais podem ser refletidos, absorvidos, refratados. A radiação que volta ao detector gera um espectro de absorbância, portanto trata-se de uma reflexão simples na amostra. O espectro captado pelas técnicas é bem resolvido para os números de onda de 4000 até 400 cm⁻¹ (modo ATR e Reflectância). Em particular, nos dados apresentados neste estudo, utilizou-se os números de onda de 4000 a 600 cm⁻¹ (Figura 3).



Figura 3. Equipamento Alpha Spectrometer Bruker® utilizado na aquisição de medidas. Módulos ATR (direita) e Reflectância (esquerda). Fonte: própria.

2 | METODOLOGIA PARA COLETA DE DADOS DAS MEDIDAS FTIR

O kit de polímeros analisado foi o ResinKit™, datado de 2003, contendo cinquenta amostras de polímeros padronizados de referência foi analisado utilizando o aparelho de FT-IR. Desta forma, foi possível organizar um banco de dados tanto dos dados no formato ATR quanto Reflectância. As medidas foram executadas com procedimentos padrões, para minimizarmos as flutuações possíveis. Assim, alguns parâmetros ajustados merecem menção no trabalho experimental:

- As amostras foram limpas uma a uma com lenços de papel suaves, umedecidos com água destilada. Não utilizamos nenhum produto de limpeza na amostra, com a intenção de preservar suas propriedades, pois alguns dos polímeros podem ser atacados por reagentes;
- O equipamento foi limpo a cada cinco medidas com uma pequena quantidade de álcool isopropílico, utilizando também o lenço suave. Desta forma, garantimos a diminuição de interferências por partículas do ar no equipamento. Sempre ao ligar o equipamento, a execução do background é necessária. Além disso, a cada limpeza do equipamento também foi executado o background, função que visa diminuir os efeitos do ambiente ao executarmos as medidas nos alvos;
- As amostras foram medidas com 32 scans. O número de medidas foi suficiente para que obtivéssemos uma boa resolução, de modo a diminuir os ruídos no espectro. Alguns polímeros tiveram de ser medidos em 64 scans, pois a detecção

se mostrou ineficiente com o menor número de scans. Cada amostra foi medida pelo menos duas vezes no módulo ATR, uma vez de cada lado. Isso garante a uniformidade e também auxilia na comparação de medidas. As amostras, após devidamente limpas, foram posicionadas no módulo e pressionadas o suficiente para a detecção de sinal no programa OPUS (software utilizado nas medidas). Já nas medidas de reflectância, não havia necessidade de se limpar a frente do módulo, apenas uma nova limpeza nos lados da amostra a serem medidos. Há uma câmera nesta frente de reflectância, a qual permite fotografar o ponto no qual está sendo aferida a medida.

2.1 Conjunto de polímeros de referência ResinKit™ - Medidas no modo ATR

Cada um dos polímeros medidos na construção do banco de dados gerou seu espectro. Desta forma, é possível compará-los com o banco de dados do próprio equipamento da Bruker®, e então tentar identificá-los um a um. Um dos exemplos que podemos citar é a amostra do primeiro polímero da lista, de nomenclatura Polystyrene General Purpose, contido no ResinKit™. A Figura 4 compara dois espectros: diferenças a parte, o composto medido tem boa compatibilidade com o composto do banco de dados. Entretanto, para obras de arte a medida in situ deve ser realizada através da frente de reflectância, para que não seja necessária a remoção de amostras ou exposição da obra a riscos de manuseio.

Além das comparações diretas entre as diferentes medidas nos mesmos polímeros, utilizamos o banco de dados do equipamento, para confirmar a compatibilidade das nossas amostras com outras referências. Os resultados foram variados, porém a maioria das medidas mostrou alguma correspondência com o banco do equipamento, assegurando validade dos dados obtidos durante a pesquisa.

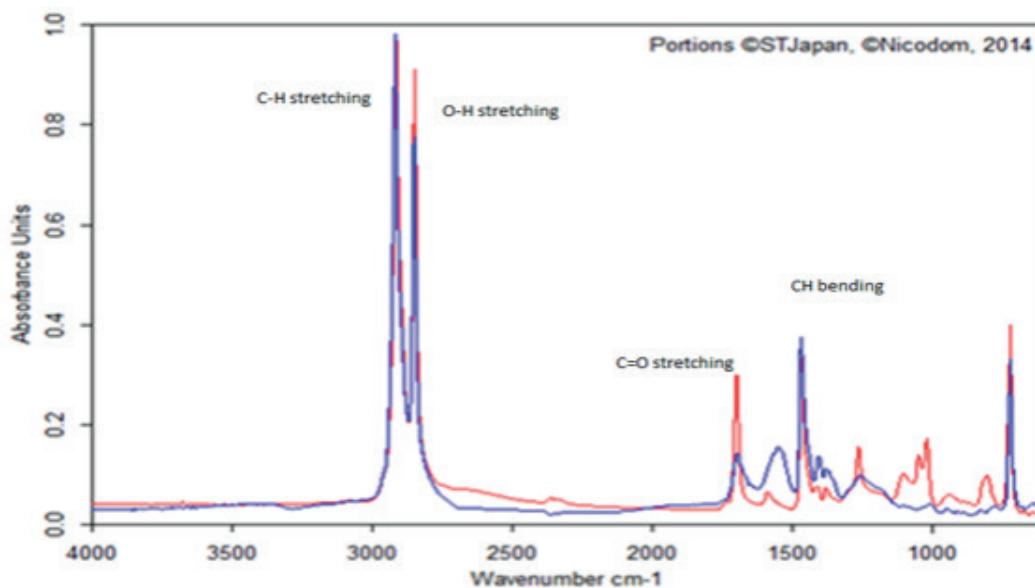


Figura 4. Comparação de espectros. Fonte: Própria.

2.2 Conjunto de polímeros de referência ResinKit™ – Medidas modo reflectância

O módulo de reflectância possui dificuldades de medida que dificultam a comparação e interpretação direta dos dados ATR-Reflectância. Isto justifica a necessidade maior de construção de um banco de dados específico para o modo reflectância que será útil no caso de obras de arte e do patrimônio. Neste ponto, vemos a necessidade de investigar melhor a técnica em questão principalmente a transformação KKT (Kramers-Kronig Transformation) (TRASNFERETTI e DAVANZO, 2001) que em princípio permite transformar os dados de reflectância no modo absorbância. Estabelecer um banco de dados novo é essencial para o nosso trabalho: novos materiais, como têxteis, fibras, pigmentos, polímeros, madeiras, entre outros, são componentes importantes para o estudo de patrimônio, os quais são passíveis de serem investigados pela comunidade científica (SAVIELLO et al, 2016). Realizando as medidas, verifica-se que alguns polímeros guardavam semelhança entre seus espectros nos módulos ATR e Reflectância (Figura 5).

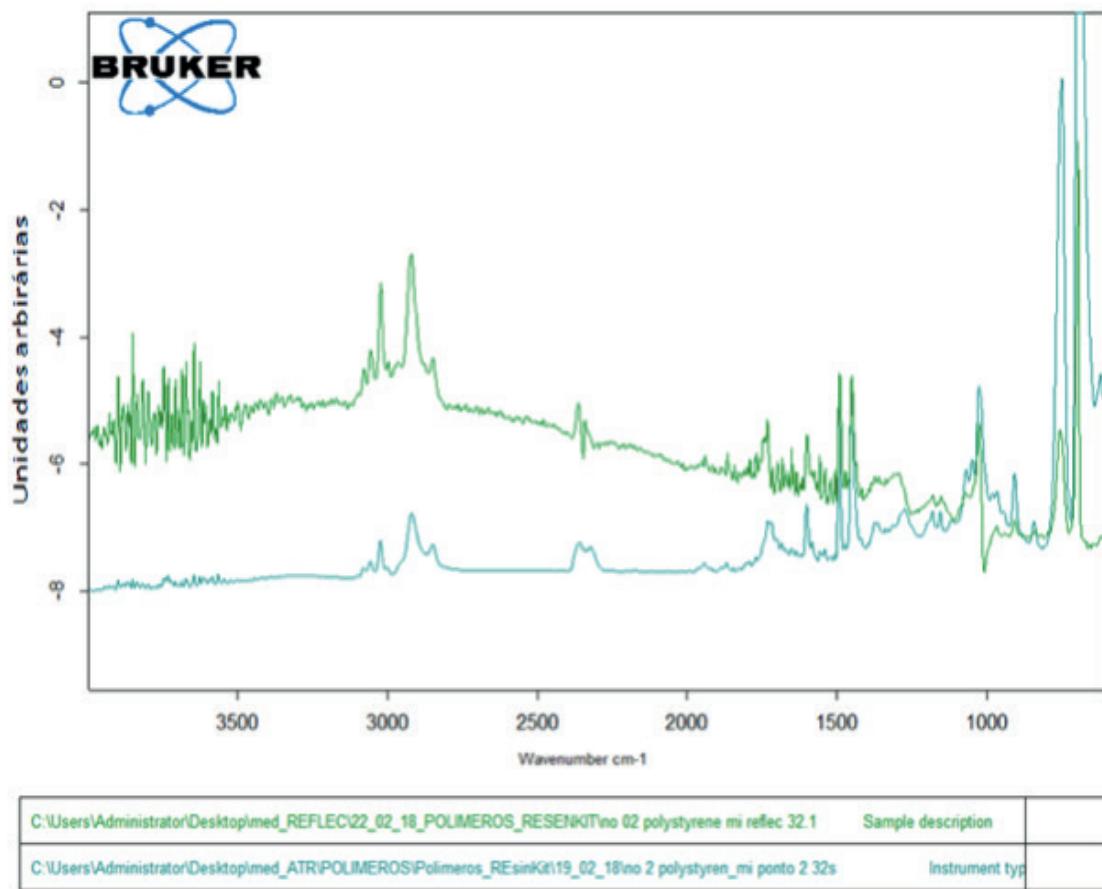


Figura 5. Comparação dos espectros adquiridos em ATR (azul) e em reflectância transformado pelo KKT (verde) do polímero 02, Polystyrene medium impact. Fonte: própria.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentaremos alguns resultados referentes a partes da nossa pesquisa. Na primeira parte, breves discussões a respeito das dificuldades de medidas no aparelho de reflectância.

Na segunda, medidas executadas nos polímeros do ResinKit™, e por fim, na terceira, medidas executadas em obras de patrimônio pertencentes ao acervo da Pinacoteca do Estado de São Paulo.

O princípio de funcionamento do equipamento em questão nos confere algumas dificuldades: as amostras devem ser muito bem posicionadas no cristal (modo ATR) e na frente de radiação (modo Reflectância), para que haja uma boa coleta. Portanto, todo cuidado no posicionamento e na estabilidade são necessários para que haja o mínimo de ruído possível nos espectros coletados.

As medidas foram executadas através de padrões: as limpezas das amostras sendo feitas a cada cinco medidas, bem como a limpeza de cada amostra antes de executá-la. Obtivemos resultados compatíveis entre os módulos ATR e Reflectância após a utilização da transformação KKT, como já ilustrado na Figura 5. Além disso, executamos raspagens (polimentos com retífica) nos polímeros referência para verificar a influência destas nas medidas.

Os destaques nos espectros do polímero 42 tiveram grandes mudanças, como se verificará na Figura 6, sendo a amostra que mais diferenciou-se ao ser polida pela retífica. Os destaques mostram os picos que puderam ter melhor resolução ao serem medidos. Além disso, a piora no ruído do sinal persiste nas amostras polidas se comparadas às não polidas em um mesmo número de scans. (verificar linhas azul e amarela). A hipótese é que um tratamento de superfície foi realizado na confecção desta amostra.

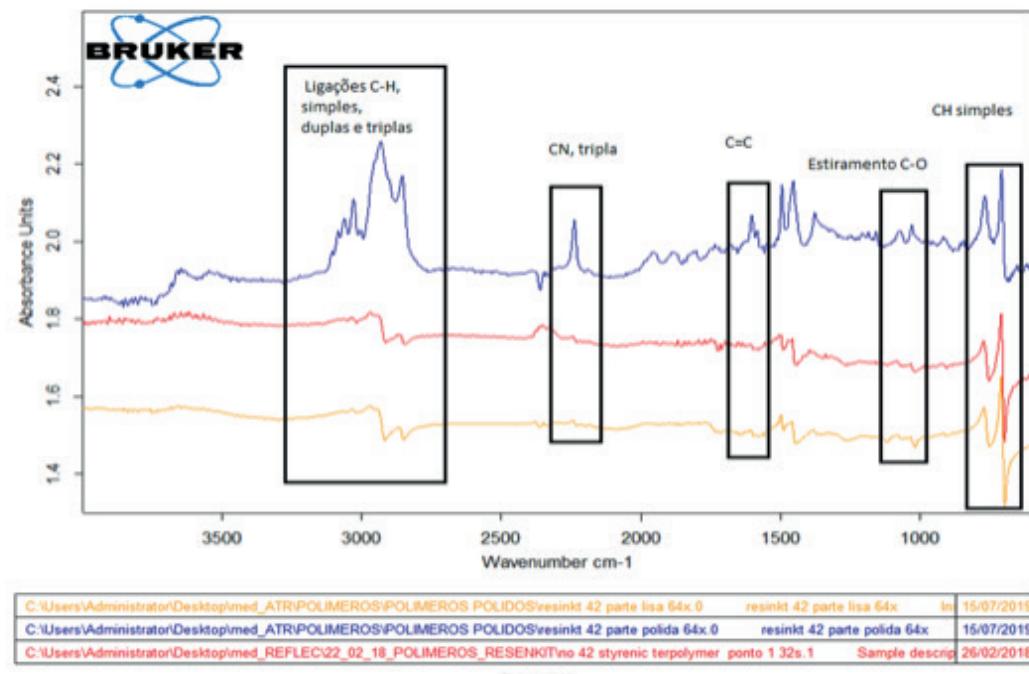


Figura 6. Comparação direta dos espectros de FTIR-reflectância do polímero 42 Styrenic Terpolymer, em três medidas diferentes: medida sem alterações com 32 scans (vermelho), região polida com 64 scans (azul) e região lisa com 64 scans (amarelo). Fonte: própria.

Outro fator que dificulta a identificação dos polímeros deve-se a copolimerização: a junção de diferentes tipos de polímeros de maneira regular ou aleatória, não descritas pelo

fabricante. Este processo intercala dois ou mais polímeros de maneira a complexificar as cadeias (McNAUGHT e WILKINSON, 1996), prejudicando a identificação dos compostos presentes na amostra. O ResinKit™ também nos fornece compostos do tipo Terpolymer, sendo este a junção de três tipos de monômeros diferentes. Quando polimerizados quatro monômeros diferentes, damos o nome de Quarterpolymer. Alguns tipos de Copolymers presentes no kit são Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), styrene/butadiene co-polymer (SBR), styrene-acrylonitrile, e os nylons tipo 6 e 66 (Figura 7).

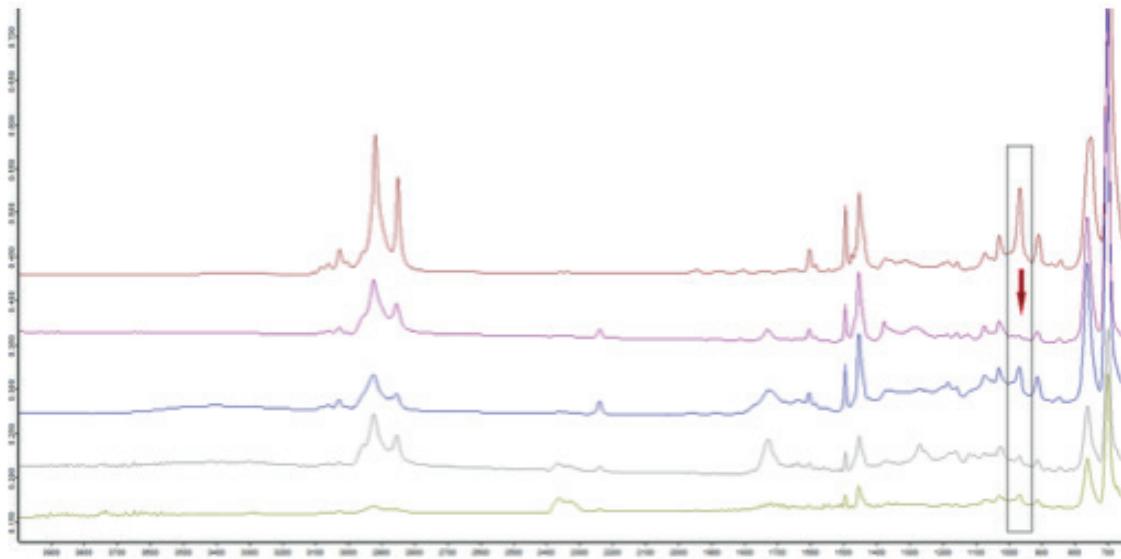


Figura 7. Comparação direta do espectro de FTIR-ATR dos polímeros 5 ABS transparent (verde) 6 ABS medium impact (cinza) 7 Abs High Impact (Azul) 8 Styrene Butadiene Block Copolymer (marrom) e 42 Styrene Terpolymer (rosa). Fonte: própria.

Através da visualização da região em destaque entre 900 e 1000 cm⁻¹, percebe-se nos espectros ATR que há um pico característico de todas as amostras, menos a de número 42. Por exclusão, sendo o butadieno (Butadiene) presente nas amostras 5, 6, 7 e 8, e não presente na 42, pode-se afirmar que este pico é específico deste monômero.

3.1 Obras da Pinacoteca do Estado de São Paulo

A Pinacoteca possui um grande acervo de quase dez mil obras de arte, sendo muitas delas confeccionadas em material polimérico, e isso possibilita um vasto campo de investigação. De acordo com esta possibilidade, foram executadas medidas de FTIR (no modo ATR e reflectância) em algumas obras. Quanto mais diversa a obra, com diferenças em texturas, cores e formas, mais pontos de medidas foram necessários para melhor entender os resultados. Esta metodologia ficará clara mais a frente quando forem apresentados os resultados obtidos.

As medidas executadas na Pinacoteca do Estado de São Paulo foram diversas. Dentre elas, apresentaremos três resultados: pina_2385, pina_7762 e pina_9188. As Figuras 9 a 11 mostram a coleta de dados nas três obras citadas, em diferentes pontos. O espectro da Figura 8 revela total compatibilidade dos espectros obtidos nas medidas das obras com o

espectro obtido na medida do acrílico.

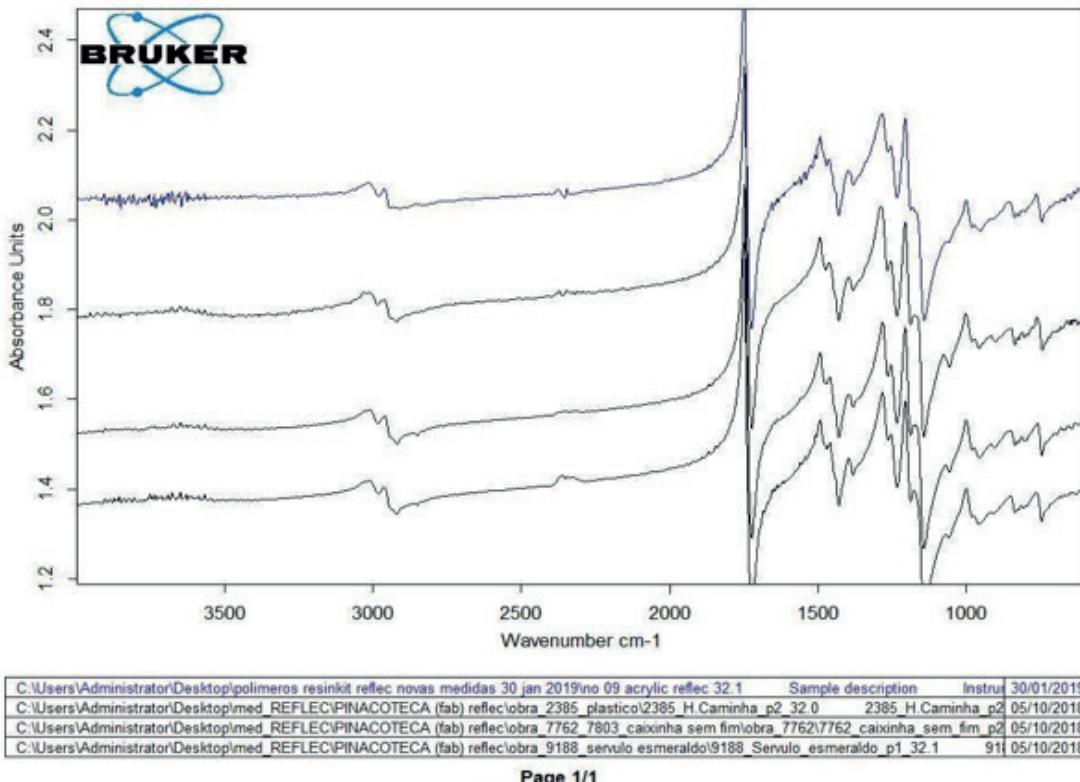


Figura 8. Comparação direta dos espectros de FTIR-reflectância do acrílico, primeiro espectro, com as obras PINA_2385, PINA_7762 e PINA_9188, segundo, terceiro e quarto espectros, respectivamente em ordem de cima para baixo. Fonte: própria.

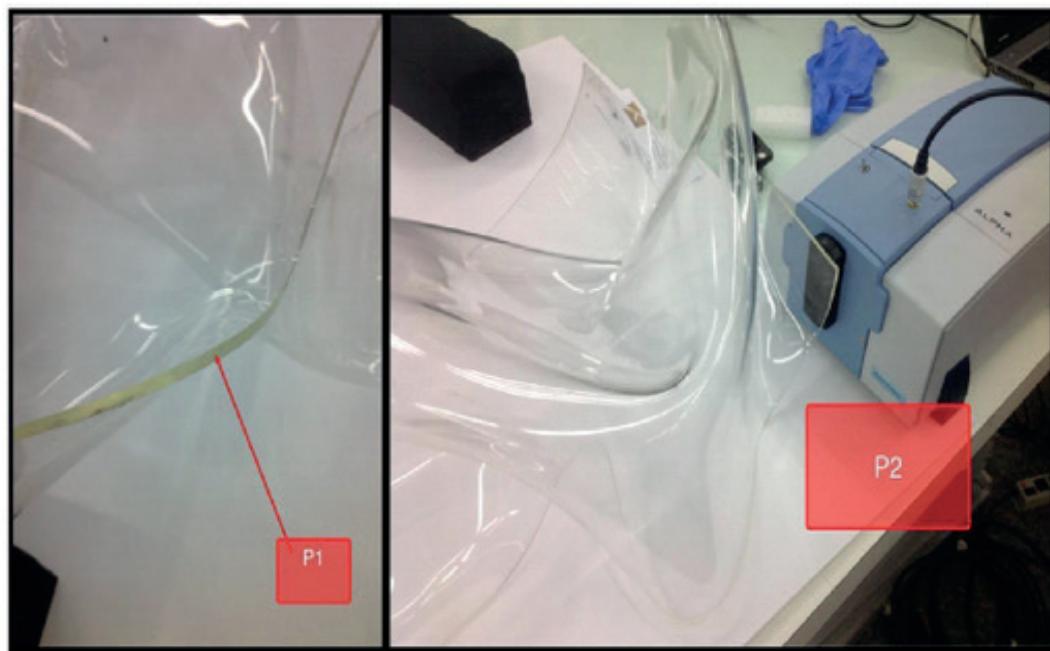


Figura 9. Obra pina_2385. Fonte: própria.



Figura 10. Obra pina_7762. Fonte: própria.

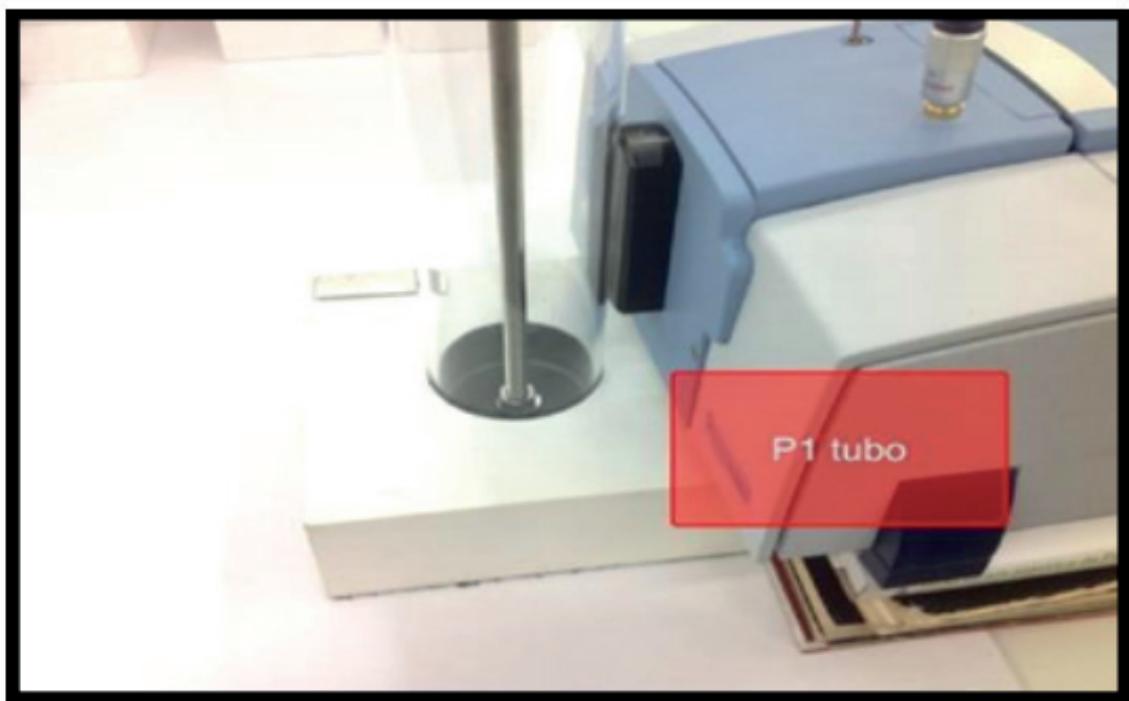


Figura 11. Obra pina_9188. Fonte: própria.

Outra obra explorada possui ainda uma fonte extra de informação, já que também foi medida com técnica similar por outra colaboradora do projeto. A obra pina_9682 foi a primeira a ser medida na Pinacoteca do Estado de São Paulo com nosso equipamento portátil. Consiste de uma folha plástica cuja pintura foi executada com um tipo de tinta preta. A obra possui duas partes, uma moça e um frango no espeto, como mostra a Figura 12.

Esta primeira medida, executada na folha plástica na qual foi pintada a obra, foi feita

com 32 scans. A compatibilidade foi alta, com taxa de qualidade de 863/1000. Verificamos que o nome do composto, ARNEL, é um tipo de fibra fabricada para produção de tecidos a partir da celulose (Lovely Sky Bed, 2015).



Figura 12. Medidas na obra pina_9682. Fonte: própria.

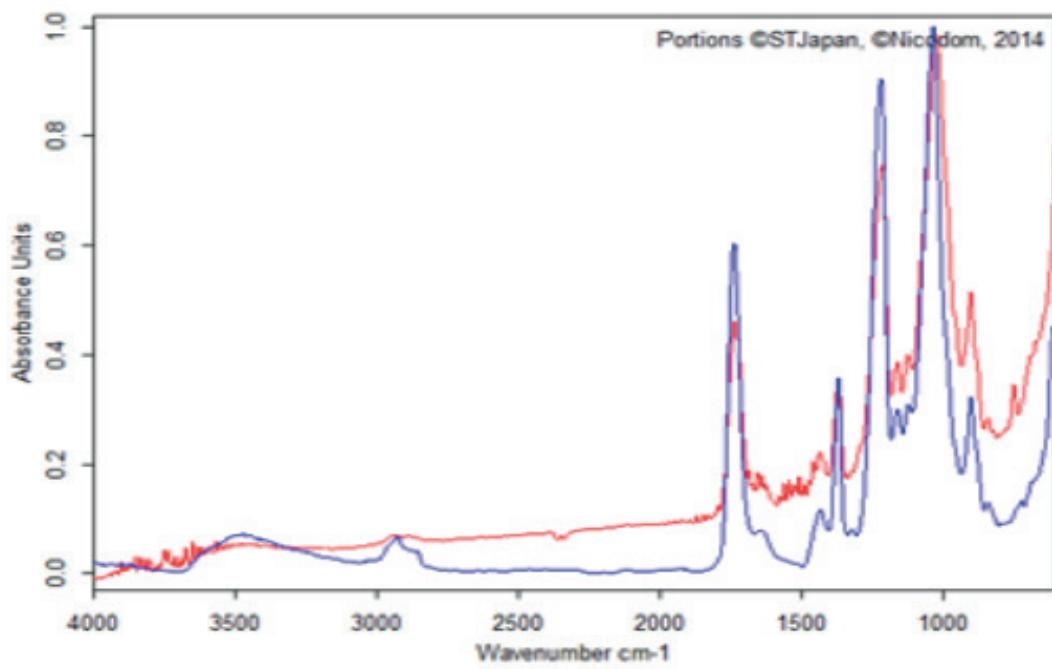


Figura 13. Espectro de comparação do ponto 1 (folha) da obra pina_9682 com o banco de dados do equipamento. Em azul, o composto do banco de dados (ARNEL), e em vermelho, nossa medida. Fonte: própria.

4 | CONCLUSÕES

As medidas realizadas no ResinKit foram fundamentais para o início da nossa investigação e construção do banco de dados. Por se tratarem de referências controladas, foram o passo inicial para entendermos como se dá a identificação, comparação e medição do aparelho (TRANSFERETTI e DAVANZO, 2001). Além disso, compreender as limitações da técnica é importante para as próximas investigações a serem feitas em outros materiais. A reproduzibilidade e compatibilidade dos dados é fundamental para a continuidade da pesquisa, pois a estabilidade das medidas é tanto necessária para a confiabilidade da pesquisa quanto para a verificação das boas condições do equipamento.

Ao compararmos os espectros, verificam-se semelhanças entre estes. Como percebemos nas indicações, as semelhanças entre os picos são guardadas entre os espectros de ATR e Reflectância, nesta amostra e em mais algumas outras. Em algumas amostras, os espectros indicados detêm regiões específicas cujos picos encontram-se claramente invertidos. Há, entretanto, hipóteses a serem apontadas, as quais indicam que esses desencontros são devidos às irregularidades presentes nas amostras. Os polímeros, embora macroscopicamente lisos, possuem micro sulcos, pequenos cortes ou rachaduras que podem afetar a aquisição do sinal.

As medidas nas obras da Pinacoteca do Estado de São Paulo estão em parte apresentadas neste relatório. Algumas delas ainda precisam ser processadas, para que possamos entregar uma análise do que foi de fato extraído. Entretanto, temos material suficiente para fazermos algumas considerações a respeito das dificuldades e das expectativas para os próximos trabalhos. Os módulos ATR e reflectância nos trazem informações ligeiramente diferentes, quando na verdade deveriam ser muito semelhantes.

O equipamento de reflectância utilizado nas medidas das quatro obras acima citadas pode nos ajudar através da transformação Kramers-Kronig. Ela nos permitirá obter espectros semelhantes aos do módulo ATR através de um processamento específico. Este passo é importante, pois muitas das obras são inviáveis de serem medidas em módulo ATR, devido a fatores de dimensões da obra, delicadeza e localização.

5 | AGRADECIMENTOS

À Pinacoteca do Estado de São Paulo pela doação do ResinKit™ utilizado nas medidas deste trabalho, bem como pela possibilidade de aplicação da metodologia no acervo local.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa e também pela compra do equipamento utilizado nas medidas efetuadas.

REFERÊNCIAS

TRASFERETTI, B.C.; DAVANZO, C.U. **Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão absorção no infravermelho: (1) reflexão especular** - Química Nova, 2001 - SciELO Brasil, disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100016> Acesso em 02/03/2020.

SAVIELLO, D.; TONILO, L.; GOIDANICH, S.; CASADIO, F. **Non-invasive identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: Reference database and practical applications**, Elsevier 2016, disponível em <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.016>. Acesso em 02/02/2020.

TOMASINI, E.; SIRACUSANO, G.; MAIER, M.S. **Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment** Elsevier 2012, disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.11.005>>. Acesso em 02/03/2020.

LOVELY, S. B. **What the ?? is Celanese Arnel**. Disponível em: <<http://www.lovelyskybed.com/diary/2015/7/15/celanese-arnel>> Acesso em 02/03/2020.

MIKKEL, M. B.; SØRENSEN, A.; SANYOVA, J.; BENDIX, J.; SIMONSEN, K. P. **Characterisation of the rare cadmium chromate pigment in a 19th century tube colour by Raman, FTIR, X-ray and EPR**, Elsevier 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.028>>. Acesso em 02/03/2020.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (1996). **Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)**. Pure and Applied Chemistry. 68: 2287–2311. doi:10.1351/goldbook.C01335. ISBN 978-0-9678550-9-7.

VAHUR, S.; KNUUTINEN, U.; LEITO, L. **ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 500–230 cm⁻¹ for identification of inorganic red pigments**, Elsevier 2009. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.03.027>.

BRUNI, S.; GUGLIELMI, V.; FOGLIA, E. D.; CASTOLDI, M.; GIANNI, G. B. **A non-destructive spectroscopic study of the decoration of archaeological pottery: from matt-painted bichrome ceramic sherds (southern Italy, VIII-VII B.C.) to an intact Etruscan cinerary urn**, Elsevier 2018. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.010>.

SOLOS DO BRASIL: GÊNESE, CLASSIFICAÇÃO E LIMITAÇÕES AO USO

Data de aceite: 25/06/2020

Carlos Roberto Pinheiro Junior

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Seropédica – RJ.

Marcos Gervasio Pereira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Seropédica – RJ.

Eduardo Carvalho da Silva Neto

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Seropédica – RJ.

Lúcia Helena Cunha dos Anjos

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Seropédica – RJ.

Ademir Fontana

Centro Nacional de Pesquisa de Solos – Embrapa
Solos,
Rio de Janeiro – RJ.

território brasileiro. Essa variação produz uma diversidade de processos pedogenéticos que imprimem propriedades morfológicas, físicas e químicas distintas aos solos. Assim, a utilização desse sistema de classificação se mostra eficaz para registrar, comparar, classificar e interpretar as informações do solo de forma consistente. A classificação dos solos permite identificar espacialmente as relações solo-paisagem e fornece informações sobre as propriedades e o potencial de uso dos solos. No caso do SiBCS, a classificação permite relacionar os processos de gênese à morfologia, organizando o conhecimento sobre os solos e funcionando como uma ferramenta eficaz de transferência de informações.

PALAVRAS-CHAVE: SiBCS, solo-paisagem, pedogênese.

BRAZILIAN SOILS: GENESIS, CLASSIFICATION AND USE LIMITATIONS

ABSTRACT: Due to the size of its territory, Brazil has a wide environmental variability, resulting in a great diversity of soils. Considering this wide variability and the need to organize soil information, the Brazilian Soil Classification System (SiBCS) groups soils at the order level, in 13 classes. SiBCS orders reflect the wide variation in geological, geomorphological, climatic characteristics, and even fauna and

RESUMO: Devido a sua grande extensão territorial, o Brasil apresenta uma ampla variabilidade ambiental, resultando em uma grande diversidade de solos. Considerando essa ampla variabilidade e a necessidade de organização das informações sobre solos, o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) agrupa os solos em nível de ordem, em 13 classes. As ordens do SiBCS refletem a grande variação nas características geológicas, geomorfológicas, climáticas de fauna e flora no

flora in the Brazilian territory. This variation produces a diversity of pedogenetic processes that give different morphological, physical and chemical properties to the soils. Thus, the use of this classification system is effective to record, compare, classify and interpret soil information efficiently. Soil classification allows spatially identifying soil-landscape relationships and provides information on soil properties and potential for use. In the case of SiBCS, the classification makes it possible to relate the processes of genesis to morphology, organizing knowledge about soils and functioning as an effective tool for transferring information about soils.

KEYWORDS: SiBCS, soil-landscape, pedogenesis.

1 | INTRODUÇÃO

A formação do solo se dá a partir da interação de diferentes agentes, sendo estes denominados de fatores de formação, a saber: clima, organismos, relevo, material de origem e tempo, estando estes intimamente interligados em um sistema dinâmico (JENNY, 1941). Assim, qualquer variação em um destes fatores será responsável por modificações nos atributos edáficos observados em sessões (horizontes e/ou camadas) e consequentemente nos tipos de solos que ocorrem em uma determinada paisagem.

Devido a sua grande extensão territorial, o Brasil apresenta uma ampla variabilidade ambiental, resultando em uma grande diversidade de solos. A geologia brasileira é formada por extrema variedade de tipos de rochas, antigas e modernas, compondo uma grande diversidade de materiais de origem. A variação das condições de clima e vegetação resultam em diferentes domínios morfoclimáticos, onde são observadas desde as pradarias e araucárias na Região Sul, até o amazônico, com clima equatorial no Norte e da caatinga sob clima semiárido no Nordeste (Ab'SABER, 1970). O relevo, compartimentalizado em planícies, depressões, tabuleiros, chapadas, patamares, planaltos e serras (IBGE, 2009) resulta da interação das condicionantes climáticas e litológica e definem as regiões e unidades geomorfológicas, tendo em vista a sua grande influência no padrão da drenagem e toda dinâmica hidrológica. Adicionalmente, o território brasileiro situa-se num contexto geotectonicamente antigo e estável, marcado por diferentes ciclos de erosão, sedimentação e pedogênese ao longo do tempo.

O conhecimento da distribuição de solos no Brasil evoluiu de forma gradual desde o final do século XIX, com a realização dos primeiros estudos de solos no país (JACOMINE e CAMARGO, 1995). Inicialmente, os solos eram agrupados de acordo com o material de origem e unidades geomorfológicas. Com os trabalhos de levantamentos de solos iniciados na década de 1950 pela Comissão de Solos, do Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas do Ministério da Agricultura (CNEPA-MA), começam os primeiros esforços para a classificação de solos no país, baseada em conceitos pedológicos (KER et al., 2017). Como os sistemas de classificação de solos mais difundidos na época se mostraram ineficientes para classificar os solos no território brasileiro, surge a demanda por uma classificação

brasileira de solos, cujas diversas aproximações culminaram com o lançamento do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (ANJOS et al., 2012).

O SiBCS é um sistema taxonômico (baseia-se em atributos relacionados aos processos de formação do solo), morfopedológico (baseado em propriedades relevantes como expressão da gênese do solo), multicategórico (categorias múltiplas), descendente (sistema que parte das categorias mais altas para as mais baixas) e de abrangência nacional. Além disso, uma das principais características do SiBCS é ser um sistema aberto (sujeito a modificações a título de atualização, complementação e aperfeiçoamento). No 1º nível categórico (ordem), é composto por 13 classes de solos, separadas por critérios que são passíveis de serem identificados no campo. Ou seja, tem como base atributos do solo que refletem a natureza do ambiente e as evidências (sinais) da atuação de um conjunto de processos pedogenéticos dominantes no desenvolvimento do solo (SANTOS et al., 2018). Assim, as classes em nível de ordem no SiBCS permitem uma estratificação de ambientes de acordo com propriedades do solo, possibilitando uma melhor compreensão da relação solo-paisagem.

Nesse capítulo, serão apresentadas as 13 classes gerais (ordens) de solos do Brasil, no que se refere a sua ocorrência, processos pedogenéticos atuantes, assim como os critérios dos atributos e horizontes diagnósticos para sua classificação no SiBCS e principais fatores limitantes ao uso.

2 | SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS

A) Argissolos

Os Argissolos são a segunda ordem de maior ocorrência no Brasil (Figura 1). São solos que apresentam um horizonte subsuperficial de acúmulo de argila, representado pelo sufixo *t*, que por vezes pode ser precedido por um horizonte de eluviação de argila (*E*). Essa ordem apresenta como principais processos pedogenéticos específicos o de eluviação e iluviação de argila e/ou elutrição (KÄMPF e CURI, 2012). Através da eluviação/iluviação as partículas de argila dispersas são transportadas em suspensão pelos poros de maior dimensão e, posteriormente são depositadas onde a dispersão ou o transporte se tornam menos efetivos. Nesse processo, as argilas são depositadas nos poros ou na superfície dos agregados, levando comumente ao desenvolvimento da feição morfológica denominada de cerosidade. Esse processo proporciona o aumento absoluto do conteúdo de argila do horizonte *B*.



Figura 1. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Argissolos. Fotos: Santos et al. (2018).

O processo de elutriação conduz a um aumento relativo do teor de argila no horizonte B, já que este não recebe argila, porém em função das perdas que ocorrem nos horizontes superficiais, verifica-se o aumento relativo de argila no horizonte B.

No SiBCS, esse horizonte recebe a classificação como B textural (Bt), que apresenta argila de baixa atividade e/ou baixa saturação por bases ou caráter alumínico (SANTOS et al., 2018).

Quanto a utilização agrícola o principal fator limitante é a susceptibilidade a erosão, tendo em vista que a água ao infiltrar no perfil encontra um horizonte de acúmulo de argila em subsuperfície que altera a permeabilidade e favorece o início do escoamento lateral. Devido essa característica recomenda-se a sua utilização com culturas anuais, associadas a práticas que minimizem o processo erosivo ou culturas perenes.

B) Cambissolos

Os Cambissolos são solos pouco evoluídos devido à pequena atuação dos processos pedogenéticos e pequena modificações de ordem física, química, e morfológica, contudo, suficiente para desenvolvimento de cores mais cromadas, presença de estrutura com agregação nos horizontes subsuperficiais e pequeno incremento de no conteúdo de argila em profundidade (Figura 2). Em função do baixo grau de pedogênese, esses solos são classificados por apresentarem um horizonte diagnóstico subsuperficial denominado de B incipiente (Bi).



Figura 2. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Cambissolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Ocorrem em diferentes pontos da paisagem, desde áreas com relevo mais acidentado até os terraços fluviais. Nas regiões de relevo acidentado o principal limitante é a susceptibilidade a erosão. No Estado de Santa Catarina são utilizados principalmente com cultivo de videiras, tendo em vista o menor revolvimento do solo. Os Cambissolos formados a partir de material aluvial, devido a sua proximidade aos cursos de água são protegidos ambientalmente, contudo, podem apresentar restrições a drenagem, além da variabilidade nos atributos químicos. Devido à grande área de ocorrência, apresentam diferentes limitações, contudo, encontram-se amplamente distribuídos em áreas de cultivo de culturas anuais e perenes.

C) Chernossolos

Os Chernossolos são solos formados pelo processo pedogenético de calcificação ou carbonatação e melanização (KÄMPF e CURI, 2012). A calcificação ou carbonatação consiste na formação e acumulação de CaCO_3 que ocorre a partir da solubilização do Ca^{2+} do material de origem (principalmente calcário) e sua reação e precipitação com CO_3^{2-} , que por sua vez, depende da atividade biológica na produção de CO_2 e sua dissolução na água, levando a formação de bicarbonato (H_2CO_3). A precipitação do CaCO_3 é favorecida pelas condições climáticas, tendo em vista que o aumento da evaporação da água aumenta a concentração de bicarbonato de cálcio na solução. Para essa ordem também se verifica a ocorrência do processo pedogenético de melanização nos horizontes superficiais (Figura 3). Tal processo é evidenciado pelo escurecimento dos horizontes superficiais e/ou do solo decorrente da estabilização da matéria orgânica pela formação de humatos de cálcio através das reações de complexação da matéria orgânica com íons de Ca^{2+} , favorecendo a ocorrência de cores escuras mesmo com baixos valores de carbono orgânico total.

Chernossolos

Do russo “chern”, negro; conotativo de solos ricos em matéria orgânica, com coloração escura.



Subordens:

- Rêndzico
- Ebânico
- Argilúvico
- Háplico

• Característica associada:

A chernozêmico; preto; rico em bases



Figura 3. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Chernossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

No Brasil, os Chernossolos ocorrem predominantemente nas áreas de natureza carbonática, na Chapada do Apodi no Estado do Ceará e Rio Grande do Norte, no Estado de Tocantins, formados a partir de rochas calcárias do Grupo Bambuí e na Serra da Bodoquena no Estado do Mato Grosso do Sul, assim como na região dos Pampas, no Rio Grande do Sul.

No SiBCS, os Chernossolos apresentam o horizonte diagnóstico superficial A chernozêmico como critério para sua classificação. Esse horizonte deve apresentar espessura mínima de 18 cm quando o solum (A+B) tiver menos que 75 cm ou no mínimo 25 cm quando o solum apresentar mais que 75 cm, associado a cores com valor e croma ≤ 3 , saturação por bases $\geq 65\%$ e critérios estrutura, consistência e teor de carbono orgânico, associado a presença de horizonte subsuperficial B incipiente ou B textural, ambos com argila de alta atividade (capacidade de troca catiônica da fração argila (CTC) $\geq 27 \text{ cmol}_c / \text{kg argila}$) e alta saturação por bases, ou horizonte cálcio ou petrocálcico (SANTOS et al., 2018).

Quanto à utilização agrícola, os Chernossolos apresentam elevada fertilidade natural que propicia o desenvolvimento de uma grande gama de espécies agrícolas, contudo, os elevados teores de Ca^{2+} e pH alcalino favorecem a precipitação do fósforo na forma de fosfato de cálcio. Em sua grande maioria são pouco profundos, o que dificulta o desenvolvimento do sistema radicular e a permeabilidade do perfil. Adicionalmente, quando observada a acumulação de argila em subsuperfície, a permeabilidade é reduzida, o que favorece a atuação dos processos erosivos.

D) Espodossolos

Os Espodossolos são solos formados pelo processo pedogenético específico de podzolização que consiste na complexação e redistribuição de Fe e Al (KÄMPF e CURI, 2012). A vegetação de caráter ácido em que esses solos ocorrem favorece o acúmulo de compostos orgânicos complexantes como polifenóis, ácidos fúlvicos e húmicos nos horizontes superficiais. Esses ácidos orgânicos dissolvidos complexam principalmente os íons Fe

e Al devido ao seu pequeno raio iônico e elevada valência conferindo maior estabilidade aos complexos que posteriormente são translocados e depositados em subsuperfície. A mobilização desses compostos dos horizontes superficiais e sua deposição em subsuperfície é facilitada pela natureza do material de origem com predomínio da fração areia grossa de natureza mineralógica basicamente quartzos (Figura 4).



Figura 4. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Espodossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Os Espodossolos são caracterizados por apresentarem horizonte diagnóstico subsuperficial B espódico e recebem diferentes sufixos de acordo com a natureza do material iluviado (SANTOS et al., 2018). O horizonte Bs apresenta cores vivas devido a maior acumulação de ferro e alumínio e baixos teores de matéria orgânica. O horizonte Bhs apresenta acumulação tanto de matéria orgânica quanto compostos de ferro e alumínio (extraídos e quantificados por oxalato), enquanto o horizonte Bh apresenta acumulação de complexos de matéria orgânica-alumínio, com pouco ou nenhuma evidência de acumulação de ferro. Além disso, os horizontes B espódicos podem apresentar-se cimentados, denominados de ortstein, e recebem o sufixo m (Bsm, Bhsm ou Bhm), ou plácico, como forma cimentada na forma de em placa e pequena espessura.

Ocorrem predominantemente nas áreas de vegetação de restinga, muçununga e campinarana, distribuídos em uma estreita faixa no litoral e nos Estados do Amazonas e Roraima. Também podem ser observados em regiões altomontanas, como as serras de Ibitipoca em Minas Gerais, formados a partir de rochas quartizíticas.

Quanto a sua utilização agrícola, devido a sua grande ocorrência em áreas de restinga são destinados à área de proteção permanente. Adicionalmente, atributos como textura muito arenosa para retenção de nutrientes e erosão hídrica e eólica e, a presença de horizontes cimentados que limitam o desenvolvimento do sistema radicular em profundidade e desfavorecem a permeabilidade, são fortes limitantes ao desenvolvimento dos vegetais.

E) Gleissolos

Gleissolos são solos formados pelo processo pedogenético de gleização que consiste na redução e remoção do ferro por ação dos microorganismos em ambiente aneróbico (Figura 5). Os óxidos de ferro funcionam como aceptores finais de elétrons, provenientes da decomposição da matéria orgânica, e com isso ocorre a sua redução. O ferro, em sua forma reduzida, torna-se mais móvel podendo ser removido do perfil para o lençol freático, e dessa forma minerais como, caulinita na fração argila e o quartzo na fração areia passam a expressar a sua cor acinzentada. Em função da oscilação do lençol freático, decorrente da sazonalidade, pode ocorrer a formação de mosqueamentos de redução em quantidades, tamanhos e graus de distinção variados. Nesses solos também podem ser verificados horizontes com cores cinzentas, azuladas, esverdeadas ou mosqueamento bem expresso dessas cores, decorrentes da mobilização do Fe e/ou Mn, com ou sem segregação recebem o sufixo g (SANTOS et al., 2018).

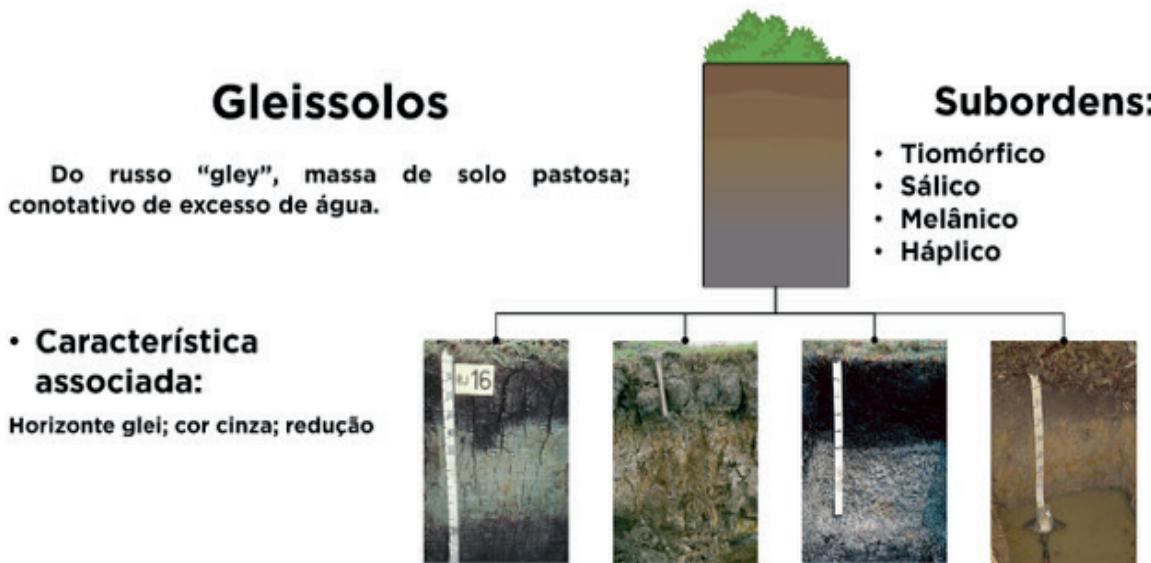


Figura 5. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Gleissolos. Fotos: Santos et al. (2018).

São observados em expressão em áreas de planícies fluviais ou em regiões em que as depressões no terreno favorecem a acumulação de água favorecendo o desenvolvimento do processo pedogenético de gleização. Do ponto de vista de utilização agrícola, a principal limitação desses solos é a deficiência de oxigênio devido ao predomínio de condições anaeróbicas na maior parte do ano. Alguns Gleissolos devido a fortes restrições químicas como extrema acidez ou salinidade, são destinados a área de preservação ambiental. Contudo, a maior parte dos Gleissolos possui potencial agrícola principalmente para cultura do arroz irrigado ou quando drenados para culturas menos sensíveis a eventuais problemas de deficiência de oxigênio.

F) Latossolos

No Brasil, a ordem dos Latossolos é a que ocorre em maior expressão, ocupando quase 32% do território (Figura 6). São solos profundos, de boa drenagem, em sua grande maioria com baixa saturação por bases (distróficos) e, de maneira geral, ocorrem em áreas de pequena declividade, em relevo que varia de plano a suave onulado. São formados pelos processos pedogenéticos específicos de dessilicatação e ferralitização (KÄMPF e CURI, 2012).



Figura 6. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Latossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Durante o desenvolvimento desses processos ocorre a transformação de minerais primários e/ou secundários, associado as perdas de bases e sílica. As características resultantes desses processos são destacadas nos horizontes subsuperficiais (B) pelo sufixo w, que designa formação de material mineral em estágio avançado de intemperização, expresso pela alteração completa ou quase completa dos constituintes que lhe deram origem e dos constituintes secundários do próprio material do horizonte (SANTOS et al., 2018).

Apresentam horizonte diagnóstico subsuperficial B latossólico, tendo espessura mínima de 50 cm, caracterizado pelo avançado estágio de intemperização, com baixo conteúdo de minerais primários facilmente alteráveis, baixa CTC ($<17 \text{ cmolc kg}^{-1}$), condizente com a constituição mineralogia de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e argilominerais do tipo 1:1. Adicionalmente, apresentam relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ki) inferior a 2,2, indicando a intensa atuação do processo de dessilicatação.

Do ponto de vista de utilização os Latossolos, de maneira geral, apresentam como principal limitante a baixa fertilidade natural e elevado teor de alumínio. Contudo, quando eutróficos, possuem elevado potencial agrícola, tendo em vista a sua elevada profundidade efetiva e a baixa declividade da paisagem em que se encontram favorecendo a mecanização, permeabilidade e o armazenamento de água e minimizando a atuação dos processos

erosivos.

J) Luvissolos

Luvissolos são solos formados a partir dos processos pedogenéticos específicos de eluviação/iluviação ou elutrição, que contribuem para o aumento do conteúdo de argila em subsuperfície (Figura 7). Sua maior expressão geográfica, se dá em ambientes semiáridos e de vegetação esparsa de Caatinga que oferece pouco proteção ao solo a ação dos processos erosivos, o processo de elutrição atua com maior intensidade na formação desses solos, havendo, portanto, a remoção seletiva de argila dos horizontes superficiais. Adicionalmente, a remoção das partículas mais finas favorece a ocorrência de um grande volume das frações mais grossas, cascalho e calhau sobre a superfície do solo, feição conhecida como pavimento desértico.

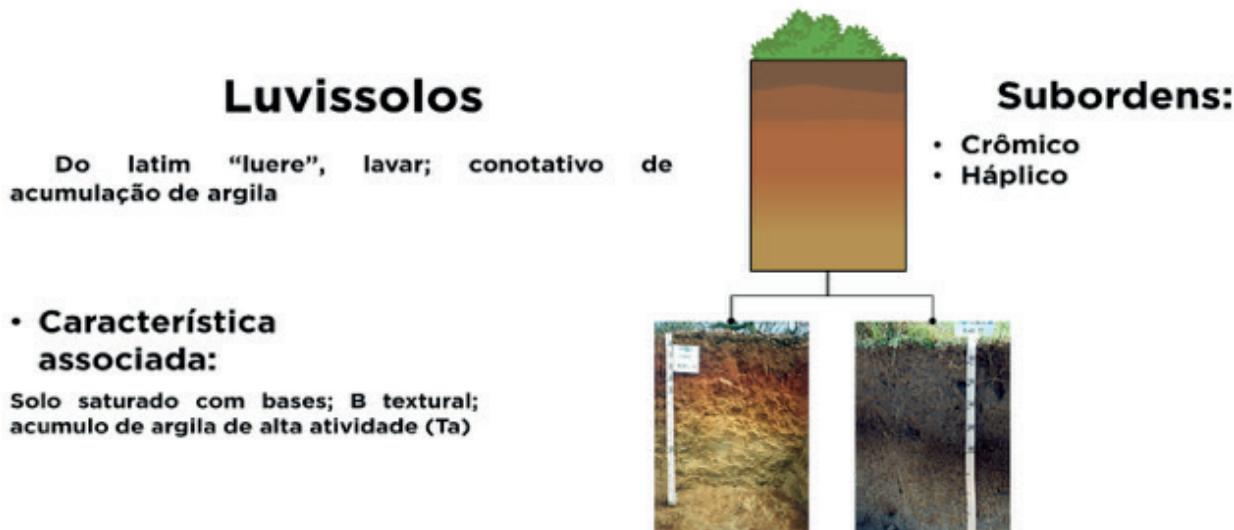


Figura 7. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Luvissolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Quanto a classificação, são caracterizados pela presença do horizonte diagnóstico subsuperficial B textural com argila de alta atividade e alta saturação por bases (V% >50) (SANTOS et al., 2018). Do ponto de utilização agrícola apresentam boa fertilidade natural, contudo, a presença de horizonte subsuperficial de acúmulo de argila associado às precipitações de elevada intensidade dos ambientes semiáridos torna-os muito susceptíveis aos processos erosivos. Em sua maioria são pouco a moderadamente profundos, podendo intensificar a erosão. A presença de argilas de atividade alta também pode desfavorecer a mecanização, seja por tração animal ou mecanizada, em especial quando o horizonte A é pouco espesso, e dessa forma o B encontra-se mais próximo da superfície. Quando apresentam rochosidade e/ou pedregosidade em superfície, surgem impedimentos ao cultivo. Quando localizados em regiões de clima mais seco a deficiência de água também é um forte fator limitante a sua utilização.

K) Neossolos

Neossolos são a terceira ordem de maior ocorrência no Brasil, sendo precedida apenas pelas ordens dos Latossolos e Argissolos (Figura 8). Apresentam pequeno grau de desenvolvimento em relação ao material de origem ao qual foram formados devido à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenético, seja pela maior resistência do material de origem, como sedimentos ou rochas de composição areno-quartzíticas ou influência dos demais fatores de formação, tais como o clima e/ou o relevo que favorecem a contínua remoção e rejuvenescimento do solo. Caracterizam-se por não apresentarem horizonte B diagnósticos, possuindo mais comumente sequência de horizontes A sobre rocha semi-alterada, rocha sã ou sedimentos diversos (SANTOS et al, 2018). Quando o horizonte B estiver presente, este não possui espessura para ser identificado como diagnóstico.



Figura 8. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Neossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Do ponto de vista de utilização, as limitações variam quanto a classificação no 2º nível categórico. Os Neossolos Litólicos apresentam fortes restrições, tendo em vista que a pequena profundidade efetiva limita o desenvolvimento das raízes e o armazenamento de água, além da elevada susceptibilidade a erosão. Os Neossolos Flúvicos devido a sua proximidade do leito dos rios, encontram-se em sua grande maioria em áreas protegidas ambientalmente, contudo, podem possuir restrições a drenagem além de condições químicas diversas. Os Neossolos Regolíticos apresentam potencial para produção agrícola, devido principalmente à sua reserva de nutrientes oriunda da intemperização de minerais primários tais como o ortoclásio. Os Neossolos Quartzarênicos possuem como principal limitante a textura muito arenosa, apresentando além de baixa retenção de cátions e armazenamento de água, baixa capacidade de suporte e suscetibilidade a erosão eólica.

L) Nitossolos

Os Nitossolos são solos formados pelos processos pedogenéticos específicos de eluviação/iluviação de argila, contudo, com incremento em subsuperfície insuficiente para formação de gradiente textural (SANTOS et al., 2018). São caracterizados por apresentarem textura argilosa ou muito argila desde a superfície, estrutura bem desenvolvida e expressiva cerosidade decorrente do recobrimento dos agregados em subsuperfície pela argila translocada (Figura 9). Abrange grande parte dos solos anteriormente classificados como Terras Roxas Estruturadas, sendo comumente encontrados áreas de rochas básicas na região Centro-Sul do Brasil.



Figura 9. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Nitossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Apresentam horizonte diagnóstico subsuperficial B nítico, recebendo o sufixo t, a iluviação de argila é identificada pela presença de cerosidade que deve ser no mínimo comum e moderada. O horizonte B nítico possui argila de atividade baixa ou alta atividade desde que apresente elevados teores de alumínio associado a alta saturação por bases ou baixa saturação por bases (caráter alumínico) (Santos et al., 2018). Os Nitossolos caracterizam-se por não apresentarem policromia (variação de cor em profundidade).

Possuem elevado potencial agrícola, principalmente quando apresentam alta saturação por bases (eutróficos). Em sua maioria são profundos, de boa drenagem e encontram-se predominantemente em áreas de relevo suave ondulado, facilitando as operações de mecanização. Apesar da textura muito argilosa e consequentemente uma menor proporção de macroporos, possuem alta taxa de infiltração da água devido a estabilidade da estrutura do solo. São de larga ocorrência nas áreas de produção de soja e trigo no Sul do Brasil.

M) Organossolos

Organossolos são solos formados a partir da acumulação da matéria orgânica, seja em condições de drenagem restrita ou baixas temperaturas, ambas contribuindo para redução

da atividade biológica na decomposição dos resíduos vegetais (Figura 10). A acumulação do material orgânico formando espessos depósitos comumente são chamados de turfeira e dão origem aos Organossolos com H hístico.



Figura 10. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Organossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

A formação destes solos se dá pela atuação do processo pedogenético específico de paludização, em que as condições restritas de drenagem favorecem a acumulação da matéria orgânica, tendo em vista que o ambiente anaeróbico desfavorece a atividade biológica na sua decomposição (KÄMPF e CURI, 2012). Os Organossolos com O hístico também podem ser formadas em condições de clima frio, principalmente nos ambientes altomontanos, em que as baixas temperaturas reduzem a biodegradação, favorecendo o acúmulo da matéria orgânica.

No SiBCS, os Organossolos são caracterizados pela presença de horizontes hísticos (teor de carbono orgânico total $\geq 80 \text{ g kg}^{-1}$) com espessura mínima de 40 cm; quando o material orgânico apresentar-se pouco decomposto a espessura mínima passa a ser de 60 cm; e quando sobrejacente a um contato lítico a espessura mínima é de 20 cm.

Quanto a utilização agrícola, grande parte dos Organossolos são destinados a preservação, seja por encontram-se em áreas protegidas ambientalmente, ou pela condição de extrema acidez (Organossolos Tiomórficos). Em função da condição de drenagem restrita, surgem limitações quando a disponibilidade de oxigênio e impedimentos a mecanização. Devido ao elevado poder tampão, a calagem atua apenas no fornecimento de Ca e Mg, não apresentando efeitos no pH. Nesses solos podem ser observados problemas com micronutrientes em especial com o Cu em função de sua complexação pela matéria orgânica. Adicionalmente, os elevados teores de carbono, proporcionam uma maior relação C/N, o que pode favorecer uma baixa disponibilidade de N para as culturas.

N) Planossolos

Planossolos são solos formados pela atuação dos processos pedogenéticos específicos de lessivagem, leucinização e ferrólise (KÄMPF e CURI, 2012). Os Planossolos encontram-se predominantemente no terço inferior da paisagem, sendo portanto, o primeiro ponto deposicional da vertente, recebendo os sedimentos com partículas de maior diâmetro (areia) das partes mais altas da paisagem, condição que facilita a intensa movimentação das partículas mais finas (argila) através da água que percola o perfil de solo, sendo posteriormente depositadas em subsuperfície (lessivagem). Adicionalmente, essa intensa translocação de argila favorece também a atuação do processo pedogenético de leucinização devido a remoção de agentes pigmentantes que são responsáveis pela formação do horizonte E com cores claras devido ao predomínio da fração areia composta por quartzo. A condição de drenagem imperfeita favorece também a atuação do processo de ferrólise, devido a oscilação do lençol freático e consequentemente dos ciclos de umedecimento e secagem, em que as reações redox envolvendo o ferro leva a diminuição do pH acima do horizonte B, levando a destruição dos argilominerais dos horizontes superficiais e consequentemente o espessamento do horizonte E (Figura 11).

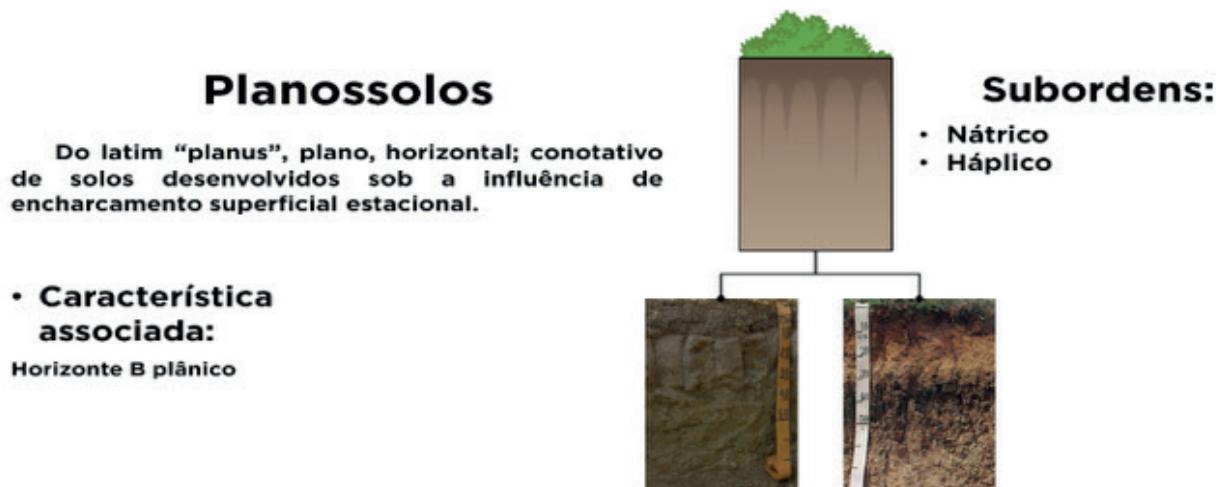


Figura 11. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Planossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

No SiBCS os Planossolos são caracterizados pela presença do horizonte diagnóstico subsuperficial B plânico (Bt), possuindo cores que refletem as condições de drenagem imperfeita com matizes amarelados e cromas baixos. Por muitas vezes também são observadas cores mosqueadas ou variegadas com matizes e cromas variáveis. Do ponto de vista de utilização os Planossolos possuem uma série de limitações, principalmente quando apresentam alta saturação por sódio (caráter sódico). Devido à localização na paisagem e a proximidade com o lençol freático condicionando a drenagem imperfeita, apresentam deficiência de oxigênio na época de maior precipitação pluviométrica, por outro lado, na época mais seca, a textura muito arenosa condiciona uma baixa capacidade de armazenamento de

água. No Brasil, são largamente utilizados com o cultivo de arroz em sistema de inundação em especial na região Sul. O manejo da matéria orgânica favorecendo o aumento da retenção de cátions e manutenção da umidade e o cultivo em sistemas de canteiros aumenta, surgem como alternativas para a utilização desses solos para produção de oleráceas.

O) Plintossolos

Os Plintossolos são solos formados pelo processo pedogenético específico de plintitização. A atuação deste processo se dá em ambientes com restrições a drenagem (imperfeitamente drenado) na zona de flutuação do lençol freático onde os ciclos de umedecimento e secagem são responsáveis pela precipitação de Fe e acumulação localizada de óxidos (hematita e goethita) na forma de mosqueado e nódulos macios avermelhados que podem se endurecer irreversivelmente, conhecidos como plintita (KÄMPF e CURI, 2012). A intensificação do processo de plintitização com novos aportes de Fe impregnando esses nódulos pode levar a sua cimentação e formação da petroplintita (Figura 12).

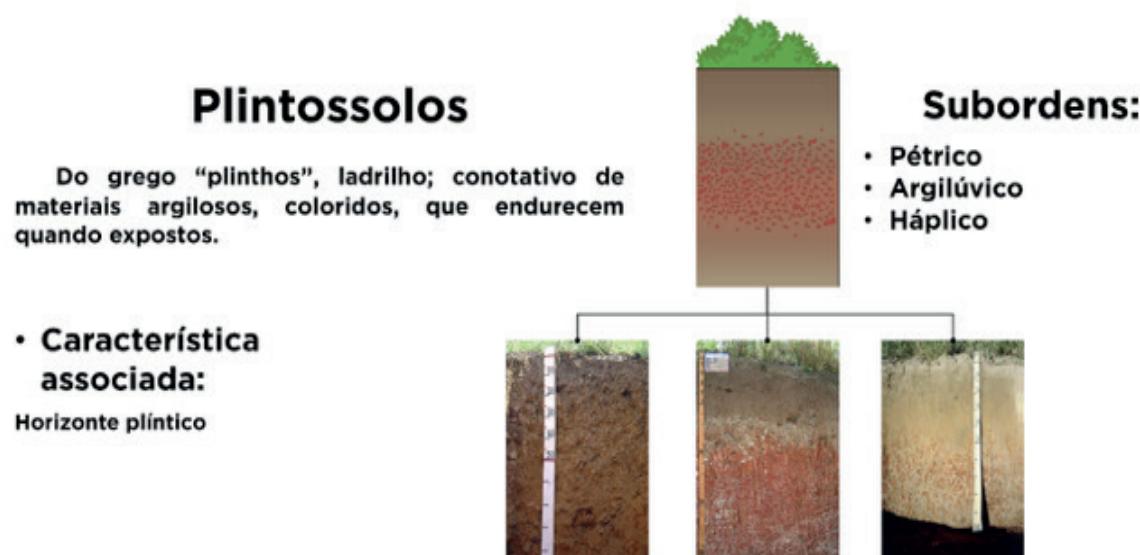


Figura 12. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Plintossolos. Fotos: Santos et al. (2018).

Quanto a classificação, os Plintossolos são caracterizados pela presença do horizonte plíntico, litoplíntico ou concretionário iniciando dentro de 40 cm a partir da superfície ou dentro dos 200 cm desde que seja precedido de horizonte glei ou horizontes com cores pálidas, variegadas ou com mosqueado em quantidade abundante (Santos et al., 2018). Do ponto de vista de utilização agrícola o próprio ambiente de drenagem imperfeita em que são formados indicam deficiência de oxigênio no período das chuvas. Alguns Plintossolos, devido à grande quantidade de concreções podem limitar o desenvolvimento do sistema radicular das plantas, a permeabilidade e as operações de mecanização. Adicionalmente, os que possuem acumulação de argila ou a presença do horizonte litoplíntico em profundidade, são mais suscetíveis a erosão, devido a redução da permeabilidade, favorecendo o escorramento superficial.

P) Vertissolos

Vertissolos são solos formados a partir do processo pedogenético específico de vertização (KÄMPF e CURI, 2012). Esse processo se ocorre principalmente devido ao as características de expansão e contração do solo com a variação do conteúdo de água no solo. Durante o período seco, a contração da massa do solo é responsável pela formação de fendas desde a superfície até mais de 1 m de profundidade. Parte dos agregados dos horizontes superficiais pode ser depositada no espaço das fendas e com o reumedecimento, a expansão da massa do solo é responsável pela homogeneização deste, processo denominado de pedoturbação. A expansibilidade do solo permite o deslizamento do seu material e a formação de superfícies estriadas denominadas de slickensides. O microrelevo gilgai é uma feição da paisagem típica de ambientes de ocorrência dos Vertissolos e é caracterizado pela observação de superfícies arredondadas nas áreas entre fendas e depressões, formados devido a intensão movimentação da massa do solo (Figura 13).



Figura 13. Nomenclatura, etimologia, e características associadas da ordem dos Vertissolos. Fotos: Santos et al. (2018).

No SiBCS, os Vertissolos caracterizam-se pela presença do horizonte vérico ocorrendo entre 25 e 100 cm a partir da superfície apresentando superfície de fricção (slickensides) no mínimo comum e moderada e/ou estrutura cuneiforme ou paralelipépídica, além de teor de argila no horizonte superficial de no mínimo de 300 g kg⁻¹, fendas verticais no período seco com largura igual ou maior que 1 cm.

Quanto a utilização agrícola, a principal limitação dos Vertissolos é a pequena faixa de friabilidade, tendo em vista que no período seco apresentam elevada coesão e com o aumento da umidade apresentam elevada adesão, dificultando as operações de mecanização devido a destruição dos agregados e a compactação do solo, respectivamente. Esta característica limita o desenvolvimento das plantas, podendo causar ruptura das raízes em função da contração da massa do solo.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ordens de solo do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) refletem a grande variação nas características geológicas, geomorfológicas, climáticas de fauna e flora no território brasileiro. Essa variação produz uma diversidade de processos pedogenéticos que imprimem propriedades morfológicas, físicas e químicas distintas aos solos. Assim, a utilização desse sistema de classificação se mostra eficaz para registrar, comparar, classificar e interpretar as informações do solo de forma consistente.

A classificação dos solos permite identificar espacialmente as relações solo-paisagem e fornece informações sobre as propriedades e o potencial de uso dos solos. No caso do SiBCS, a classificação permite relacionar os processos de gênese à morfologia, organizando o conhecimento sobre os solos e funcionando como uma ferramenta eficaz de transferência de informações sobre os solos.

REFERÊNCIAS

AB'SÁBER, Aziz Nacib. **Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil**. Universidade de São Paulo, Instituto de Geografia, 1970.

ANJOS, L.H.C.; JACOMINE, P.K.T.; SANTOS, H.G.; OLIVEIRA, V.A.; OLIVEIRA, J.B. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. In: KER, J.C.; CURI N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds.), Pedologia: Fundamentos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 303-343, 2012.

KER, J.C.; MOTTA, P.E.F.; OLIVEIRA, V.A. **Levantamentos pedológicos e a evolução do conhecimento dos solos no Brasil**. In: CURI, N.; KER, J.C.; NOVAIS, R.F.; VIDAL-TORRADO, P.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Eds.), Pedologia: Solos dos Biomas Brasileiros. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1-46, 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual técnico de geomorfologia**. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, 2. ed., Rio de Janeiro, 2009. 182 p.

JENNY, H. **Factors of soil formation**. McGraw-Hill, New York, 1941. 281 p.

KÄMPF, N.; CURI, N. **Formação e evolução do solo (Pedogênese)**. In: KER, J.C.; SHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. Pedologia: fundamentos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa-MG, 2012, p.207-302.

SANTOS, H.G., JACOMINE, P.K.T., ANJOS, L.H.C., OLIVEIRA, V.A., LUMBRERAS, J.F., COELHO, M.R., ALMEIDA, J.A., CUNHA, T.J.F., OLIVEIRA, J.B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. Ed., rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2018, 356 p.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C.; SHIMIZU, S.H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 7.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. 100p.

DETERMINAÇÃO DE HEXAZINONA EM AMOSTRAS DE SOLO POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Data de aceite: 25/06/2020

Aurileia Pereira da Silva

<http://lattes.cnpq.br/6316428245493560>

Lucina Rocha Sousa

<http://lattes.cnpq.br/2523038677287585>

RESUMO: O hexazinona é um herbicida do grupo das triazinas pré e pós-emergente para controle anual de gramíneas e plantas daninhas de folha larga. Potencialmente tóxico, este composto pode ser lixiviado contaminando o meio ambiente, a depender das condições de precipitação e propriedades do solo em que é empregado. A técnica mais aplicada para o monitoramento ambiental do hexazinona é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, contudo, esta técnica é custosa e requer o uso de solventes orgânicos tóxicos. Em contrapartida, existem estudos que empregam métodos espectrofotométricos derivativos, mais acessíveis economicamente e que eliminam interferências espectrais UV-vis com calibração multivariada para matéria orgânica em extratos aquosos de amostras ambientais. Para este estudo foram utilizados dois solos da área de reserva legal de propriedades, localizadas nos municípios de Areia e Alagoa Nova, Brejo Paraibano, produtoras de cachaça que empregam o hexazinona em suas culturas.

Para a calibração do método foram preparadas 21 soluções com concentrações de hexazinona (0,5 a 14 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e uma mistura de ácidos fúlvico e húmico (0,6 a 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$) em meio de tampão $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ (0,5 mol L^{-1}), além de 18 amostras reais de solo fortificadas com hexazinona para validação do método. Os resultados prévios de quantificação obtidos foram satisfatórios quanto à proximidade dos valores adicionados nas fortificações com hexazinona, mesmo para as amostras com alto teor de matéria orgânica, contudo, é necessária a realização de mais ensaios para se determinar a precisão e exatidão. Ademais, os resultados foram semelhantes nas amostras de solo fortificadas previamente ou após a obtenção dos lixiviados.

PALAVRAS-CHAVE: Pesticida, triazina, ácido fúlvico, ácido húmico.

DETERMINATION OF HEXAZINONE IN SOIL SAMPLES BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY

ABSTRACT: Hexazinone is a herbicide from the group of pre- and post-emergent triazines for annual control of grasses and broadleaf weeds. Potentially toxic, this compound can be leached contaminating the environment, depending on the conditions of precipitation and properties of the soil in which it is used. The

most applied technique for the environmental monitoring of hexazinone is High Performance Liquid Chromatography, however this technique is expensive and requires the use of toxic organic solvents. On the other hand, there are studies that use derivative spectrophotometric methods, which are more affordable and that eliminate UV-vis spectral interferences with multivariate calibration for organic matter in aqueous extracts from environmental samples. For this study, two soils from the legal property reserve area, located in the municipalities of Areia and Alagoa Nova, Brejo Paraibano, were used to produce cachaça that use hexazinone in their crops. For the calibration of the method, 21 solutions were prepared with concentrations of hexazinone (0.5 to 14 $\mu\text{g mL}^{-1}$) and a mixture of fulvic and humic acids (0.6 to 3.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$) in KH_2PO_4 buffer medium / K_2HPO_4 (0.5 mol L^{-1}), in addition to 18 real soil samples fortified with hexazinone to validate the method. The previous quantification results obtained were satisfactory in terms of the proximity of the values added in the hexazinone fortifications, even for samples with a high content of organic matter, however further tests are necessary to determine the precision and accuracy. Furthermore, the results were similar in soil samples previously fortified or after leachate was obtained.

KEYWORDS: Pesticide, triazine, fulvic acid, humic acid.

1 | INTRODUÇÃO

Desde a síntese da primeira triazina em 1952, esta classe herbicida vem sendo amplamente adotada em mais de 100 países. As triazinas podem ser subdivididas em dois grupos principais: as triazinas simétricas (ametrina, atrazina e simazina) e as triazinonas (metribuzina, metamitron e hexazinona). As principais razões para a adoção em grandes culturas como o milho, a cana-de-açúcar, o sorgo ou silvicultura são a flexibilidade de aplicação (pré e pós-emergência) e a habilidade de misturar-se com outros herbicidas ampliando o espectro de controle de plantas daninhas (LE BARON et al., 2008).

O hexazinona, ou 3-cicloexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona, de acordo com a IUPAC, é um herbicida pré e pós-emergente para controle anual de gramíneas e plantas daninhas de folha larga em terra sem cultivo, ou em cultivos de alfafa, blueberries, café ou cana-de-açúcar. Esta é a triazina de maior solubilidade em água (33 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), com log KOC de 1,30 a 1,43. Apresenta tempo de meia vida de 232 dias em condições anaeróbicas e 222 dias em condições aeróbicas e solos de textura franco-arenosa. Estas características tem gerado preocupação pela possibilidade de contaminação do ambiente. Não foram observadas a hidrólise ou a fotodegradação significativa deste composto em condições ambientais normais. A biodegradação e a lixiviação são as rotas predominantes de dissipaçāo.

Para a quantificação de triazinas e outros pesticidas em solo e água são empregadas as técnicas de cromatografia líquida (BOUCHARD e LAVY, 1983; FERRACINI et al., 2005; KODEŠOVÁ et al., 2011; MEI et al., 2011; QUEIROZ et al., 2005; QUEIROZ et al., 2007) e gasosa (ZHU e LI, 2002) utilizando diferentes detectores, mas predominantemente UV-vis. Alguns autores têm proposto a determinação de hexazinona em água por métodos espectrofotométricos derivativos (AMADOR-HERNÁNDEZ et al., 2011). Segundo Amador-

Hernández et al. (2011), para a análise de pesticidas formulados, o CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) propõe a quantificação de hexazinona por cromatografia líquida em coluna C8, utilizando água-acetonitrila 50:50 (v/v) como eluente e detecção a 254 nm.

No Brasil, Queiroz et al. (2005) em Comunicado Técnico da Embrapa monitoraram hexazinona em água subterrânea por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando coluna de fase reversa C18 e fase móvel metanol/água 50:50 (v/v) como eluente e detecção e quantificação a 247 nm. Posteriormente, Queiroz et al., (2007) apresentaram um método para determinação simultânea de hexazinona e diuron em amostras de solo. A extração foi feita com metanol e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando os mesmo parâmetros com exceção da fase móvel metanol/água 70:30 (v/v).

A análise multivariada é uma ferramenta de amplo espectro de aplicação e muito útil na análise de dados contendo muitas variáveis. O método dos mínimos quadrados parcial é uma ferramenta de regressão não-linear importante para a análise de multicomponentes aplicada, por exemplo, às técnicas de espectrofotometria UV-vis e espectroscopia no infravermelho. Este método baseia-se na Análise por Componentes Principais (ACP), no qual o número original de variáveis independentes é reduzido para novos fatores. Assim, informações irrelevantes, como interferências ou ruídos espectrais, podem ser eliminados possibilitando a construção de um modelo de calibração confiável.

Na Paraíba, nas regiões do Litoral ao Brejo Paraibano o herbicida hexazinona é empregado na cultura da cana-de-açúcar, que se associado à irrigação ou precipitações irregulares, pode sofrer lixiviação e ocasionar a contaminação de fontes de água. Assim, este estudo se propôs a avaliar o emprego de um método mais simples, econômico e ambientalmente adequado, por não utilizar solventes orgânicos para a extração e a quantificação do hexazinona, baseado na aplicação do método dos mínimos quadrados parcial para eliminação de interferências espectrais UV-vis com calibração multivariada para matéria orgânica em extratos aquosos de amostras de solo da região do Brejo Paraibano.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Instrumentação: Um espectrofotômetro UV-Visível (Femto, modelo 80MB) foi utilizado, controlado sem e com o auxílio de PC pelo programa Femto Cirrus Application. O tratamento dos dados foi realizado com software Excel, pacote Microsoft Windows.

Reagentes e Soluções: Foram empregados os reagentes de grau analítico, hexazinona (HEXA), 99,5 % de pureza da Plantec, solução de ácido fúlvico e ácido húmico (AFAH) comercial com 10 e 20 % (m/m), respectivamente. Foi utilizada água destilada para o preparo das soluções estoque de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de HEXA e de $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ de AFAH, e de trabalho, preparadas diariamente com as diluições adequadas. Uma solução tampão de $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0,5 mol L^{-1} com pH 6,3 também foi utilizada. Para o ajuste do pH foram empregadas as soluções de HCl concentrado (37%) e NaOH 1,0 e 0,1 mol L^{-1} , com o auxílio de pHmetro

Hanna e agitador magnético Tecnal.

Procedimento: Um conjunto de treinamento de 21 amostras foi preparado para a análise. Volumes adequados das soluções estoque foram utilizados para obter as concentrações definitiva de HEXA e AFAH, no intervalo de 0,5 a 14 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 0 a 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, foram adicionados em balões volumétricos de 10 mL contendo 1 mL de solução tampão, em seguida, os balões foram completados com água. Os espectros de absorção foram registados no intervalo de 200 até 340 nm, contra um branco de água, com uma resolução espectral de 0,2 nm. Foram analisados um conjunto independente de 14 amostras de ensaio com composição aleatória, com concentrações de HEXA e AFAH dentro dos intervalos considerados no passo de calibração. Para obter cada um dos lixiviados de solo, 30 mL de água foram adicionados a 5 g de solo e mantida em banho ultrassônico por 90 min a temperatura ambiente; o extrato foi centrifugado a 5000 rpm durante 30 min e o sobrenadante misturado com HCl concentrado para se obter um pH final de 2. Após uma hora, a amostra foi filtrada através uma membrana de fibra de vidro 0,45 μm de tamanho de poro, neutralizada com NaOH e fortificado com HEXA. Das 14 amostras, 02 amostras de cada solo foram fortificadas (2 e 12 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de HEXA) antes de se obter os lixiviados para se avaliar efeitos do procedimento de obtenção do lixiviado. Finalmente, as análises foram realizadas nas mesmas condições que as soluções-padrão. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química e Bioquímica do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba.

Esta metodologia foi adaptada de Amador-Hernández et al. (2011), na qual se substitui o Humato de Sódio (NaHu) pelos ácidos fúlvico e húmico (AFAH), condição que se assemelha mais as das amostras de solos que foram utilizadas.

Ademais, os testes foram realizados utilizando dois solos secos ao ar, peneirados a 2 mm, armazenados em freezer a -20°C, extraídos de perfil húmico (0-20 cm de profundidade), de textura argiloarenosa e franco-argiloarenosa, provenientes das áreas de reserva legal das propriedades Engenho Triunfo (ET) e Destilaria Macaíba (DM), respectivamente. Estes produtores de cachaça empregam a HEXA como herbicida na cultura da cana-de-açúcar e estão localizados nos municípios Areia e Alagoa Nova/PB, pertencentes à microrregião do Brejo Paraibano.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de absorção da HEXA sozinha e na presença de AFAH, nas diferentes concentrações conforme a Tabela 1, são apresentados pelas Figuras 1 a 21 (ANEXOS), nas quais uma interferência espectral significativa dos AFAH foi observada. Efeito semelhante foi observado por Amador-Hernández et al. (2011) para o Humato de Sódio (NaHu) nos espectros de absorção da HEXA.

Estima-se que a concentração de 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de HEXA, Figura 1, esteja abaixo do limite de detecção, enquanto nas demais, Figuras 2 a 6, observa-se o perfil dos espectros de

absorção com a matéria orgânica, nas concentrações 0,6 a 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de AFAH. Um limite de detecção de 0,13 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foi observado por Amador-Hernández, Velázquez-Manzanares e Márquez-Reyes (2011).

Amostra	HEXA	AFAH
1	0,5	0
2	0,5	0,6
3	0,5	1,2
4	0,5	1,8
5	0,5	2,4
6	0,5	3,0
7	1	0
8	1	0,6
9	1	1,2
10	1	1,8
11	1	2,4
12	4	0
13	4	0,6
14	4	1,2
15	4	1,8
16	7	0
17	7	0,6
18	7	1,2
19	10	0
20	10	0,6
21	14	0

Tabela 1. Conjunto de amostras de treinamento para calibração do método (composição em $\mu\text{g mL}^{-1}$).

Para concentrações de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ a 14 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de HEXA, Figuras 7, 12, 16 e 18, é possível observar a banda de absorção do HEXA em torno de 245 nm, bem como o efeito da matéria orgânica nos espectros de absorção para diferentes concentrações de 0,6 a 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de AFAH, Figuras 8 a 11, 13 a 15 e 17. Observa-se, que além da banda de absorção da HEXA a linha de base dos espectros é afetada pela matéria orgânica. Estes resultados estão sumarizados nos Gráficos 1 e 2, considerando-se a absorbância nos comprimentos de onda de 245 nm e 282 nm.

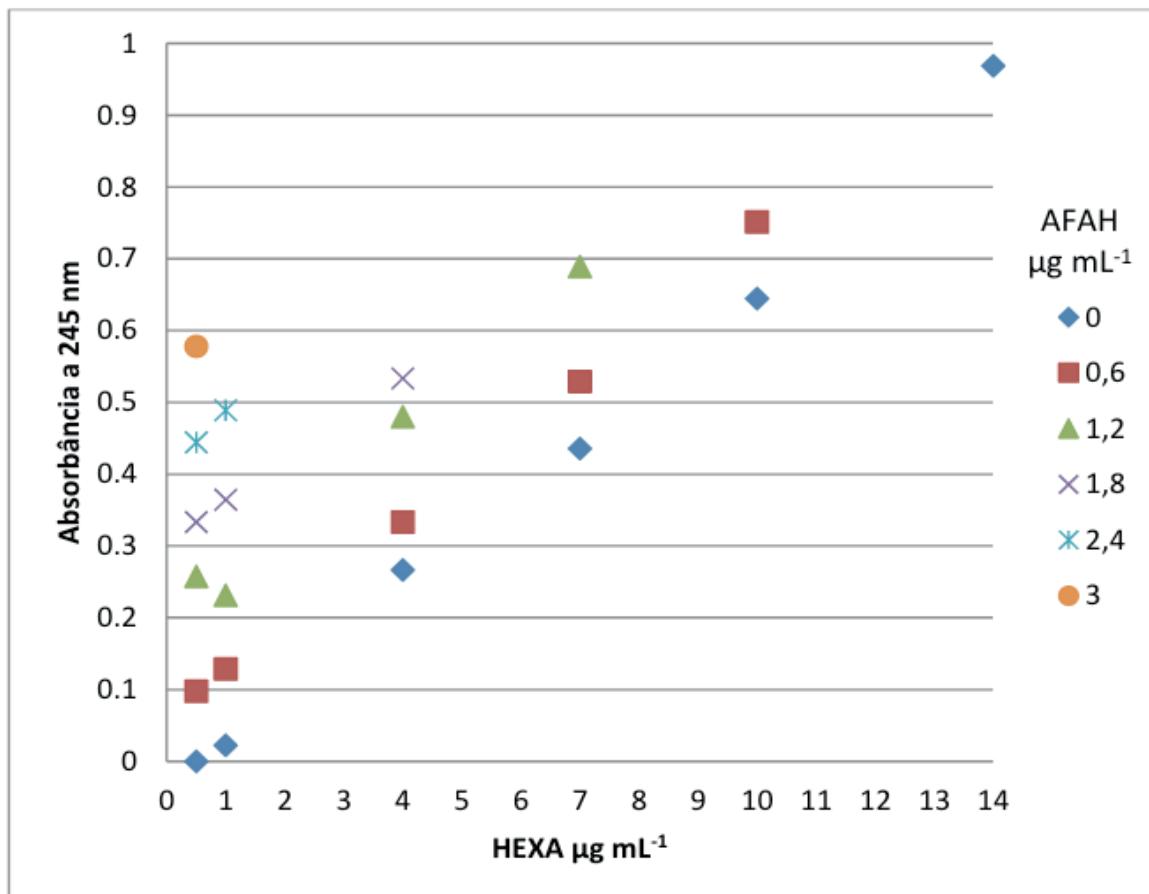


Gráfico 1. Efeito dos AFAH na absorbância da HEXA (245 nm).

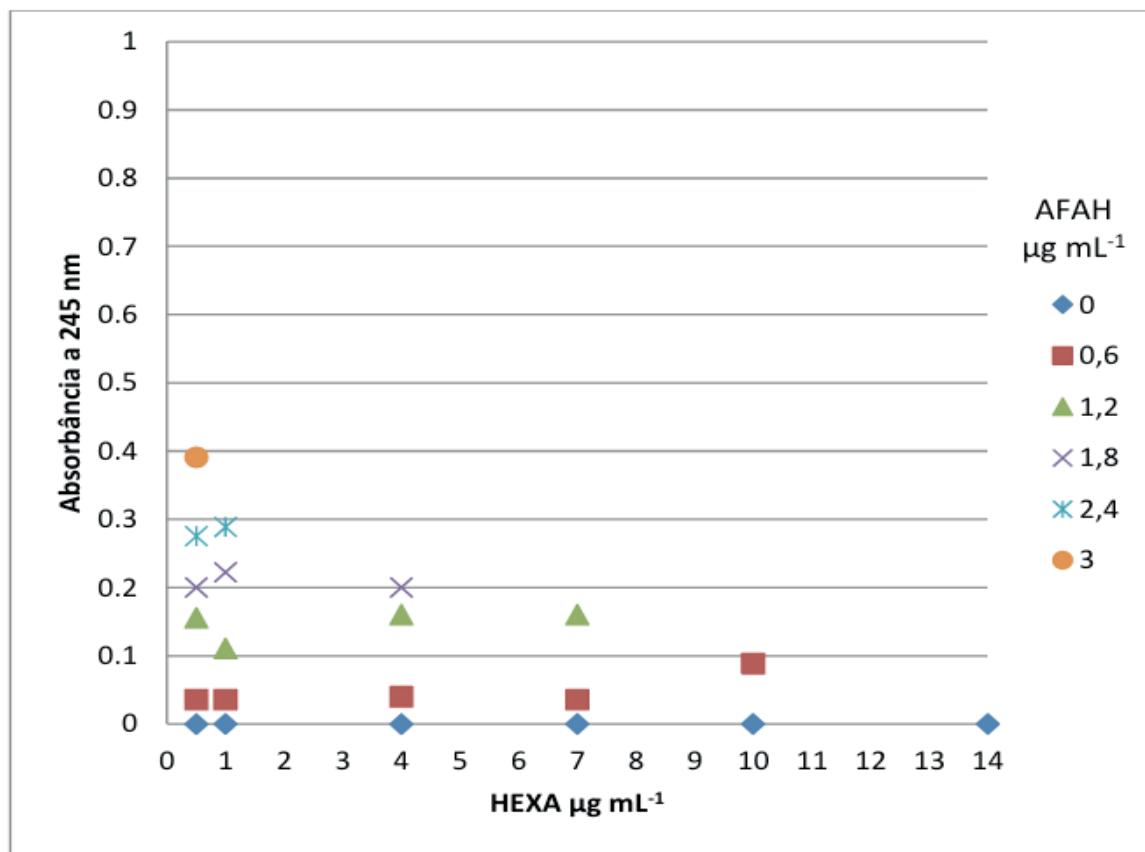


Gráfico 1. Efeito dos AFAH na absorbância da HEXA (282 nm).

Os espectros obtidos das amostras reais estão apresentados nas Figuras 22 a 35 (ANEXOS). Dois tipos de solos com diferentes características foram usados para obter os lixiviados fortificados com HEXA, Tabela 2; nos quais o carbono orgânico presente no lixiviado está associado com a presença de matéria orgânica e suas frações fúlvica, húmica e de humina no solo (CARNEIRO, 2015).

Propriedade	Engenho Triunfo		Destilaria Macaíba	
	Solo		Solo	
Textura*	Argiloarenosa		Franco-argiloarenosa	
Matéria Orgânica (%)*	4,2		1,5	
Carbono Orgânico (%)*	2,4		0,9	
C-Ácido Fúlvico (g kg ⁻¹)*	0,3		0,2	
C-Ácido Húmico (g kg ⁻¹)*	0,4		0,4	
C-HUMINA (g kg ⁻¹)*	1,4		0,4	
Carbono Orgânico estimado no lixiviado (µg mL ⁻¹)	1,5		0,4	
Lixiviado				
Concentração atual (µg mL ⁻¹)	Carbono Orgânico# (µg mL ⁻¹)	HEXA\$ (µg mL ⁻¹)	Carbono Orgânico# (µg mL ⁻¹)	HEXA\$ (µg mL ⁻¹)
2	1,9	3,6	0,6	2,5
5	2,3	4,1	0,2	5,3
7	1,1	7,2	0,2	6,7
9	1,3	9,6	0,7	9,7
12	1,8	15	0,4	12
2+	1,5	1,7	0,4	2,3
12+	0,9	13	0,7	12

Tabela 2. Características dos solos e análise dos lixiviados correspondentes fortificados com HEXA.

*Fonte: CARNEIRO et al. (2015). +Fortificação previamente à lixiviação. #Estimado a 282 nm por regressão linear. \$Estimado a 245 nm por regressão linear.

Os resultados prévios de quantificação da HEXA obtidos foram satisfatórios quanto à proximidade dos valores adicionados nas fortificações com HEXA, mesmo para as amostras com alto teor de matéria orgânica, contudo é necessária a realização de mais análises para se determinar a precisão e exatidão. Ademais, os resultados foram semelhantes nas amostras de solo fortificadas previamente ou após a obtenção dos lixiviados.

Cabe salientar que o tratamento dos dados foi prejudicado por problemas enfrentados e não solucionados até o momento de incompatibilidade entre o software do equipamento e o hardware do computador utilizado para o registro dos espectros, impedindo que fosse possível ajustar os dados ponto a ponto a uma função e construção de um modelo preditivo.

4 | CONCLUSÕES

O estudo mostrou que os ácidos fúlvicos e húmicos podem ser empregados para a calibração e validação de método analítico para quantificação de hexazinona em amostras reais de lixiviados aquosos de solo fortificadas previamente ou após a obtenção dos lixiviados.

A resolução dos eventuais problemas de compatibilidade no sistema de captura dos espectros de absorção permitirá a continuação da pesquisa e um tratamento mais adequado dos dados.

REFERÊNCIAS

- AMADOR-HERNÁNDEZ, J.; VELÁZQUEZ-MANZANARES, M. Y MÁRQUEZ-REYES, J.M. Determination of hexazinone in environmental samples by UV-vis spectrophotometry-partial least square regression. *Res. J. Chem. Sci.* v. 1(8), p. 36-41, 2011.
- BOUCHARD, D.C. and LAVY, T.L. High performance liquid chromatographic determination of hexazinone residues in soil and water. *Journal of Chromatography*, v. 270, p. 396-401, 1983.
- CARNEIRO, K.A.A. **Fotodegradação catalítica de agrotóxico hexazinona com irradiação UV em superfície de argissolo e latossolo**. 2015. 132. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-UFPB, Areia, 2015.
- FERRACINI, V.L. et al. Método para a determinação de hexazinone e tebutiuron em água. *QUÍMICA NOVA*. v. 28(3), p.380-382, 2005.
- QUEIROZ, S.C.N. et al. **Método para determinação de hexazinona e diuron em solo**. Jaguariúna: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2007. 14p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; 47)
- QUEIROZ, S.C.N. et al. **Monitoramento do herbicida hexazinone em água subterrânea na microbacia do Córrego Espraiado, região de Ribeirão Preto/SP**. Jaguariúna: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2005. 3p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE. Comunicado Técnico, 30)
- LE BARON, H.M. et al. The atrazine herbicides: A milestone in development of weed control technology. In: Le Baron, H.M. et al. (Editores). **The atrazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture**. Hungria: Elsevier, 2008. p. 1-13. Disponível em: <http://zip.net/bvnl9B>. Acesso em 20/04/2014.
- KODEŠOVÁ, R. et al. Pesticide adsorption in relation to soil and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials*. v. 186, p. 540-550 (2011).
- MEI, M. et al. Querchers-ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determination of five currently used herbicides. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. v. 39(11), p. 1659-1664, 2011.
- ZHU, Y. and Li, Q.X. Movement of bromacil and hexazinone in soils of Hawaiian pineapple fields. *Chemosphere*, v. 49, p.669-674, 2002.

ANEXOS

Calibração

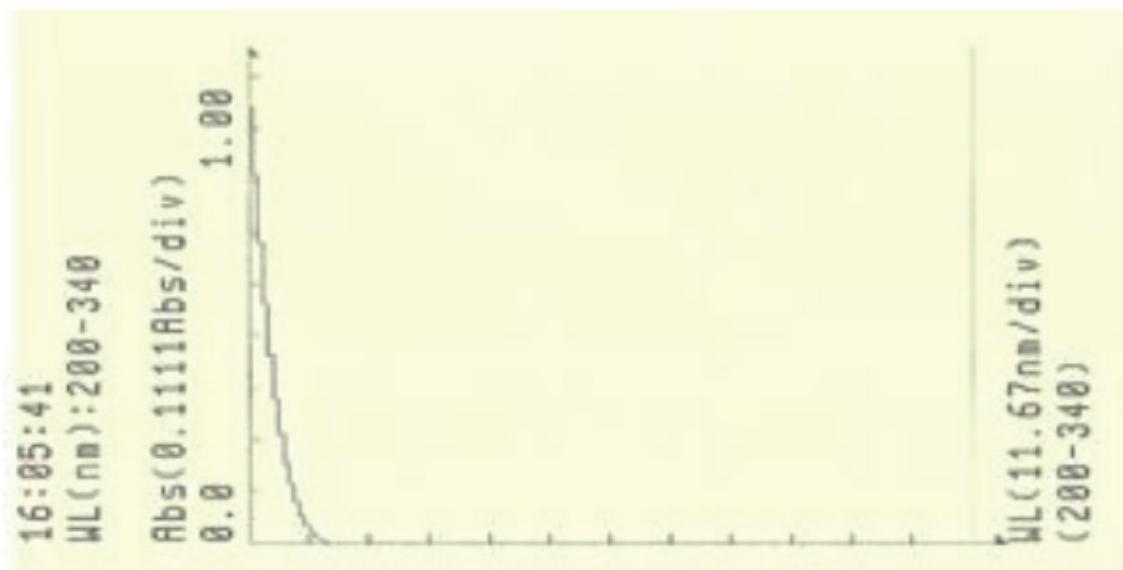


Figura 1. Espectro de absorção da HEXA ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$).

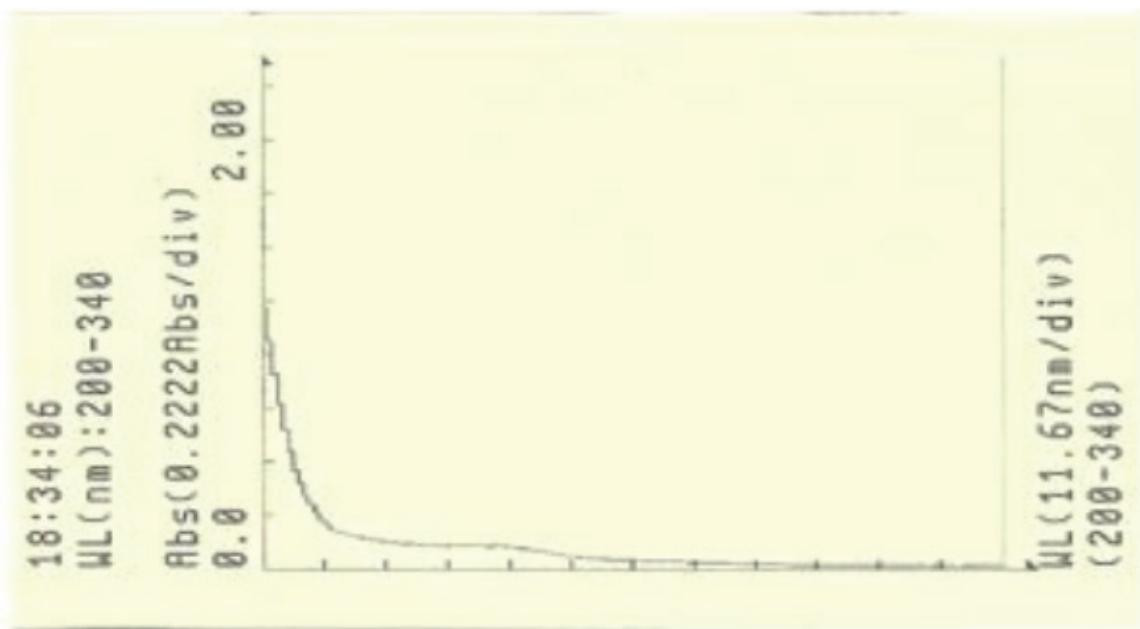


Figura 2. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

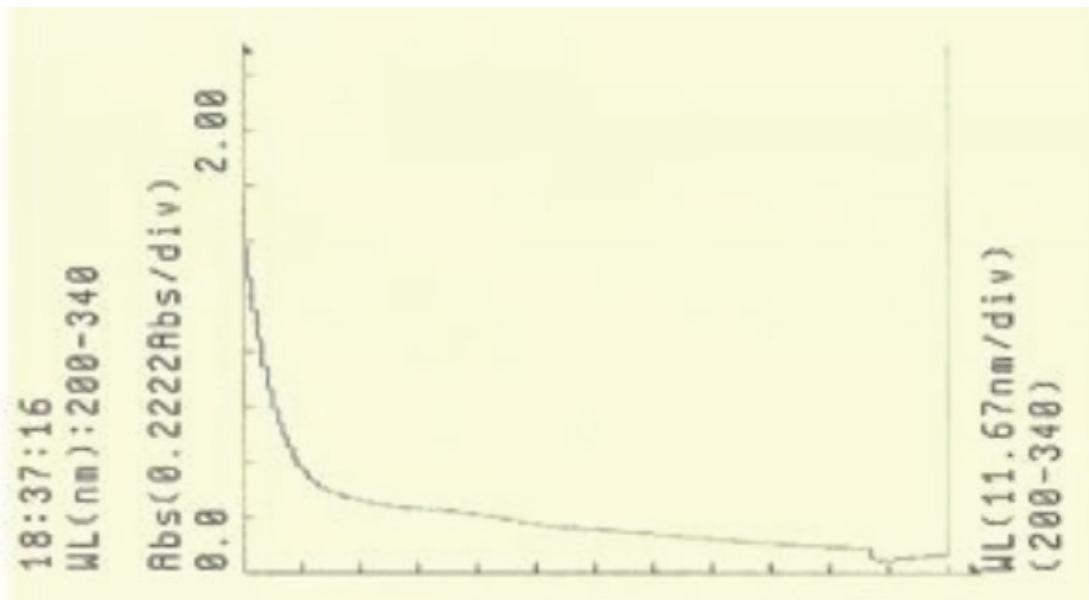


Figura 3. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

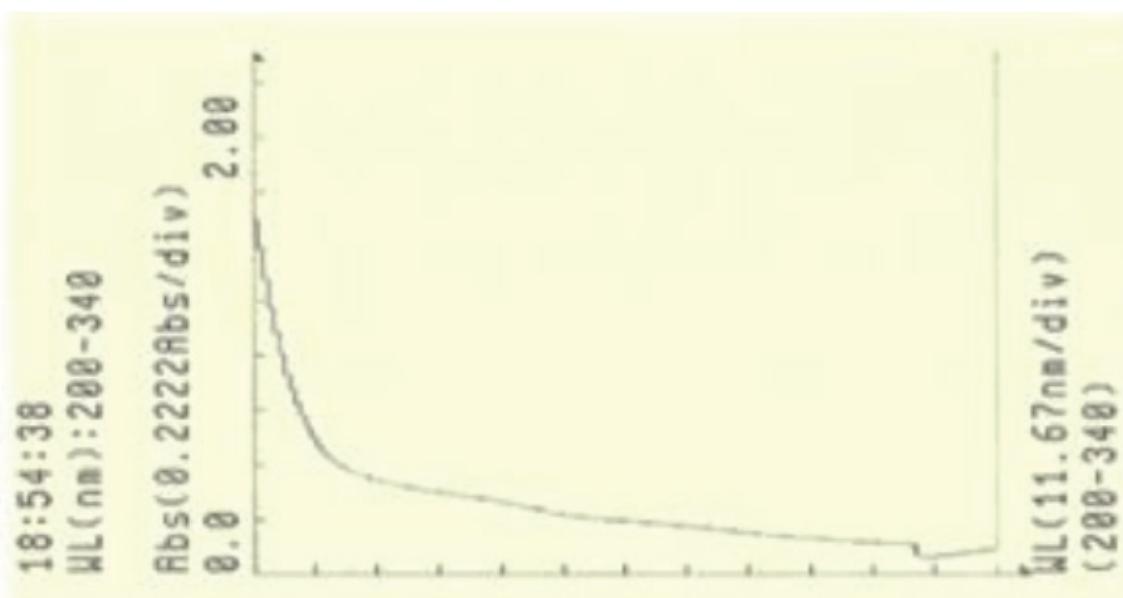


Figura 4. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1,8 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

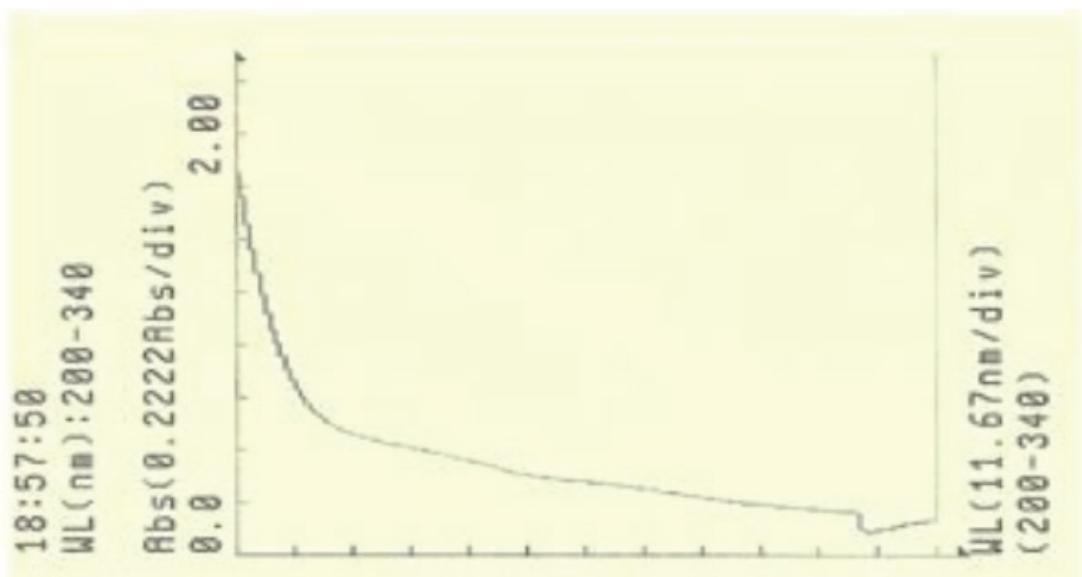


Figura 5. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $2,4 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

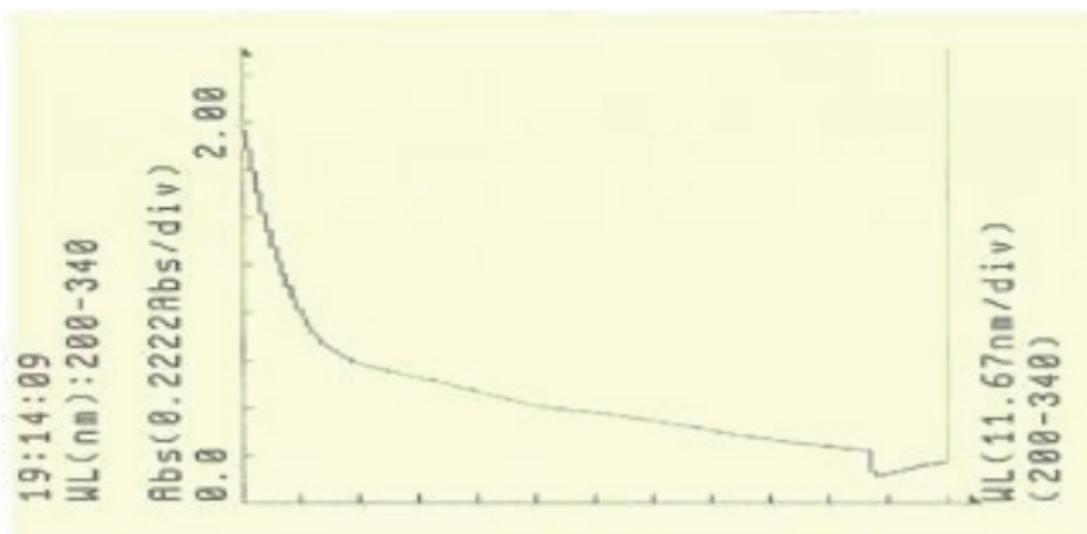


Figura 6. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

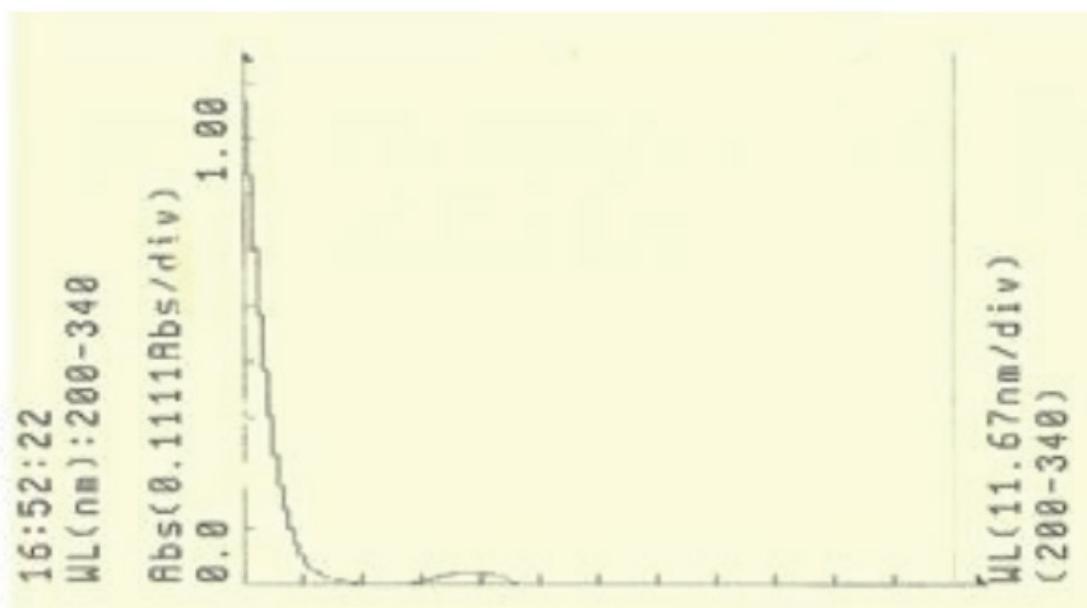


Figura 7. Espectro de absorção da HEXA ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

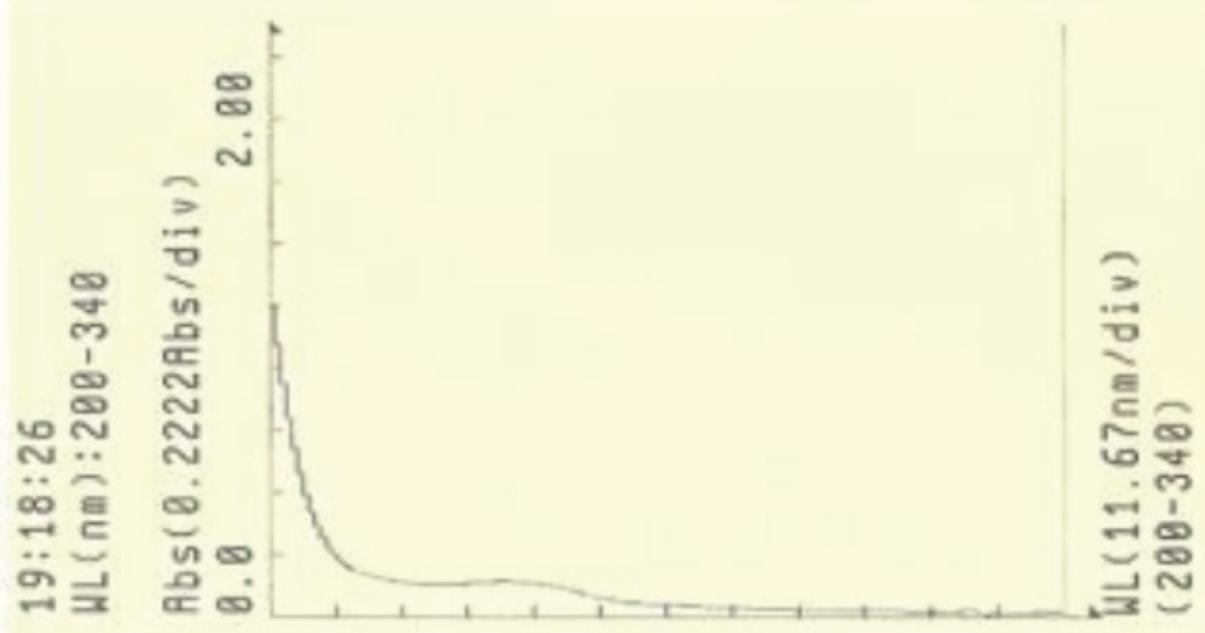


Figura 8. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

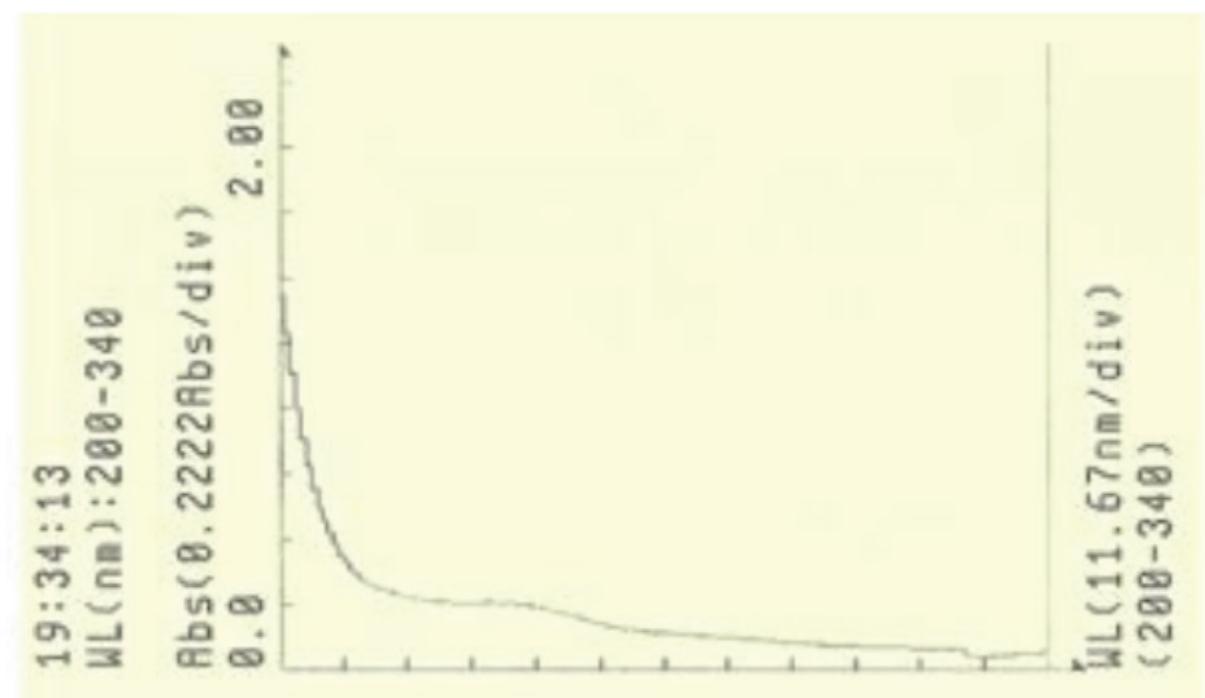


Figura 9. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

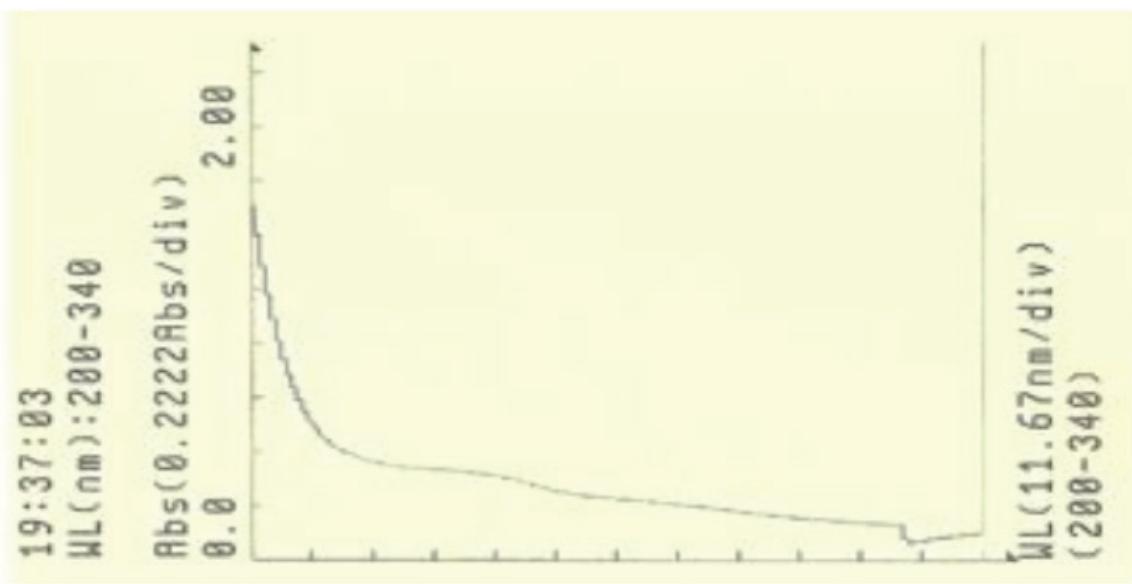


Figura 10. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1,8 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

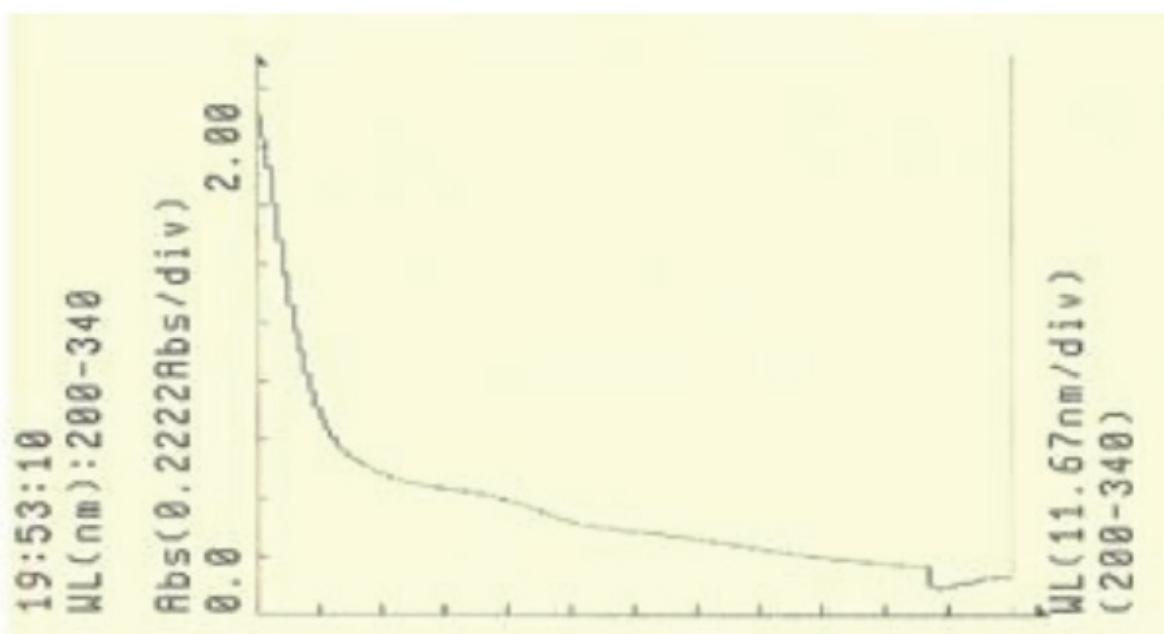


Figura 11. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $2,4 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

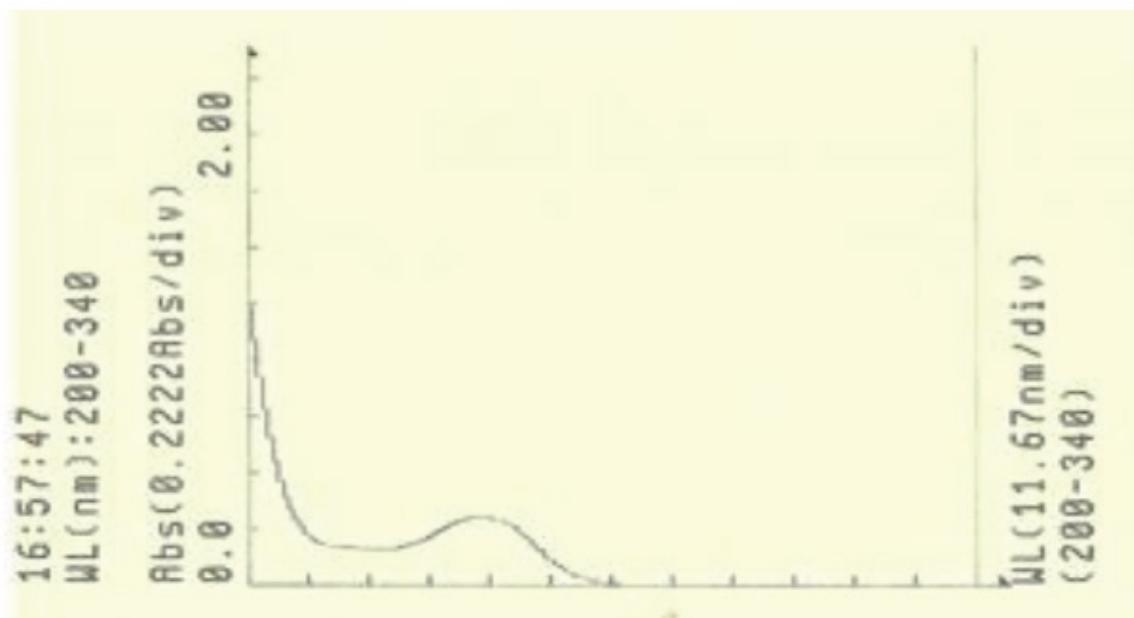


Figura 12. Espectro de absorção da HEXA ($4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

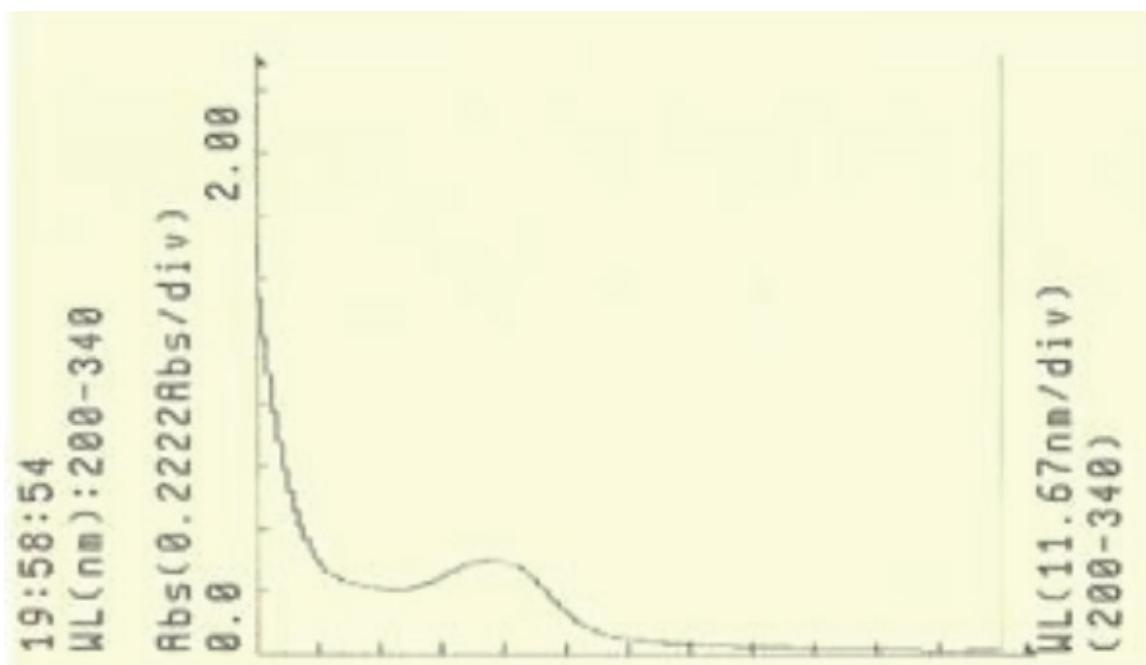


Figura 13. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

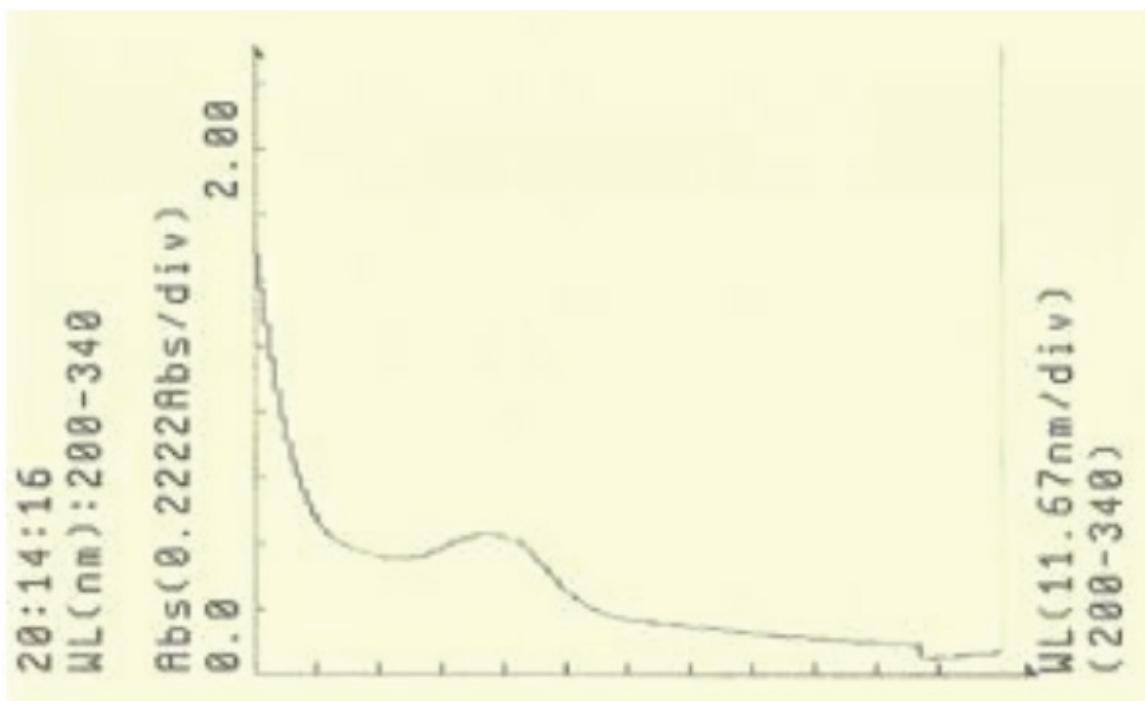


Figura 14. Espectro de absorção da HEXA com AFAH (4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 1,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

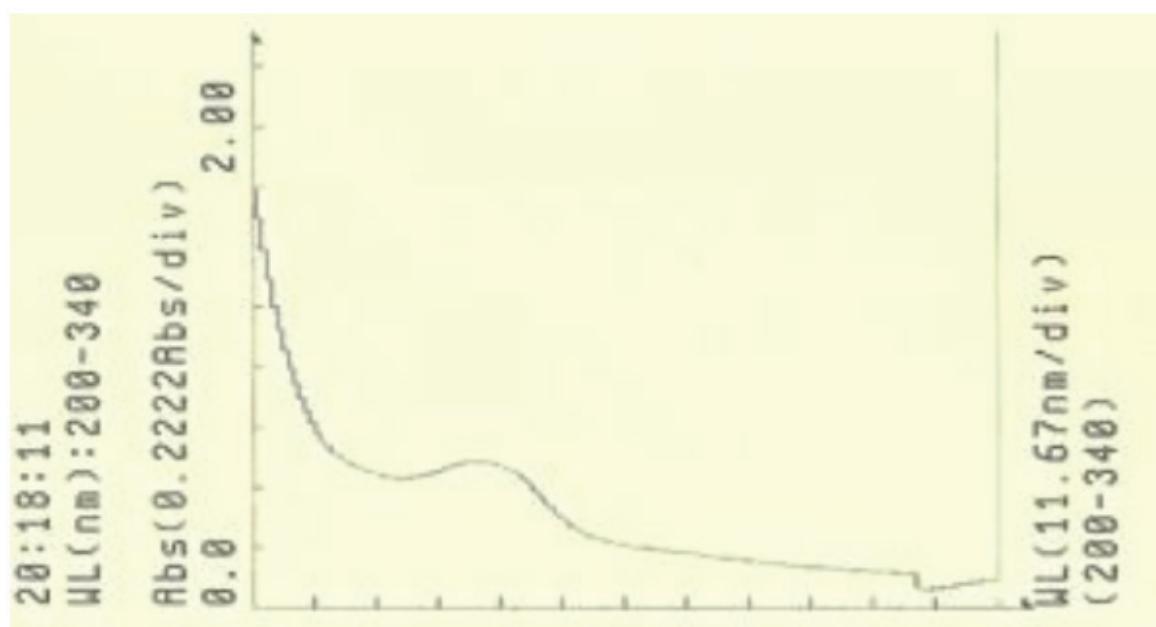


Figura 15. Espectro de absorção da HEXA com AFAH (4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 1,8 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

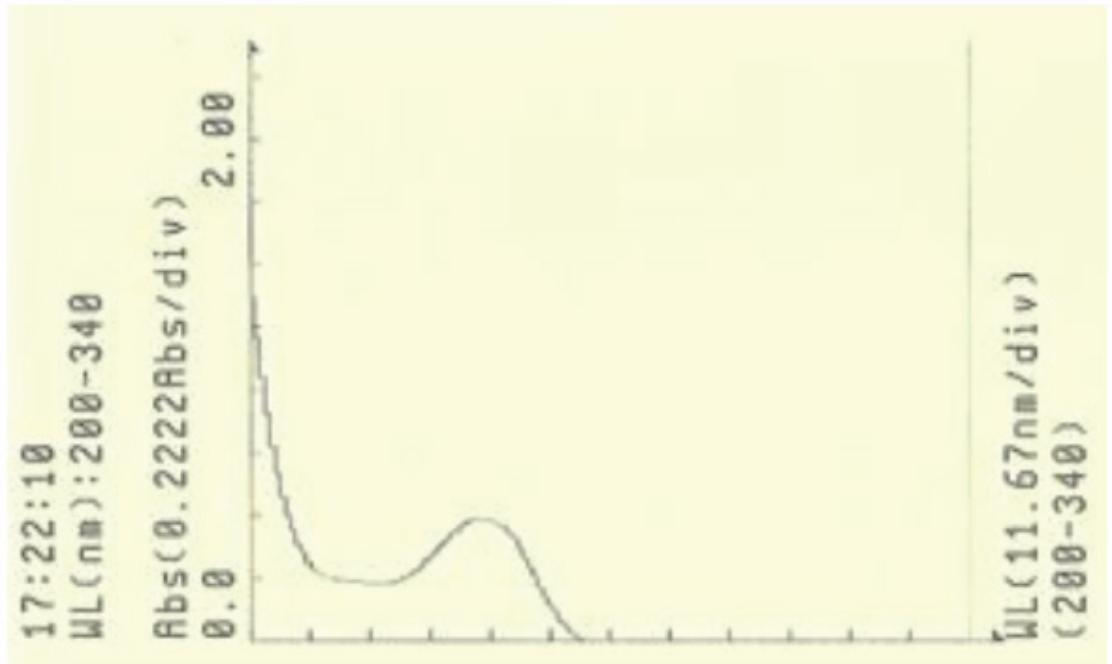


Figura 16. Espectro de absorção da HEXA ($7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

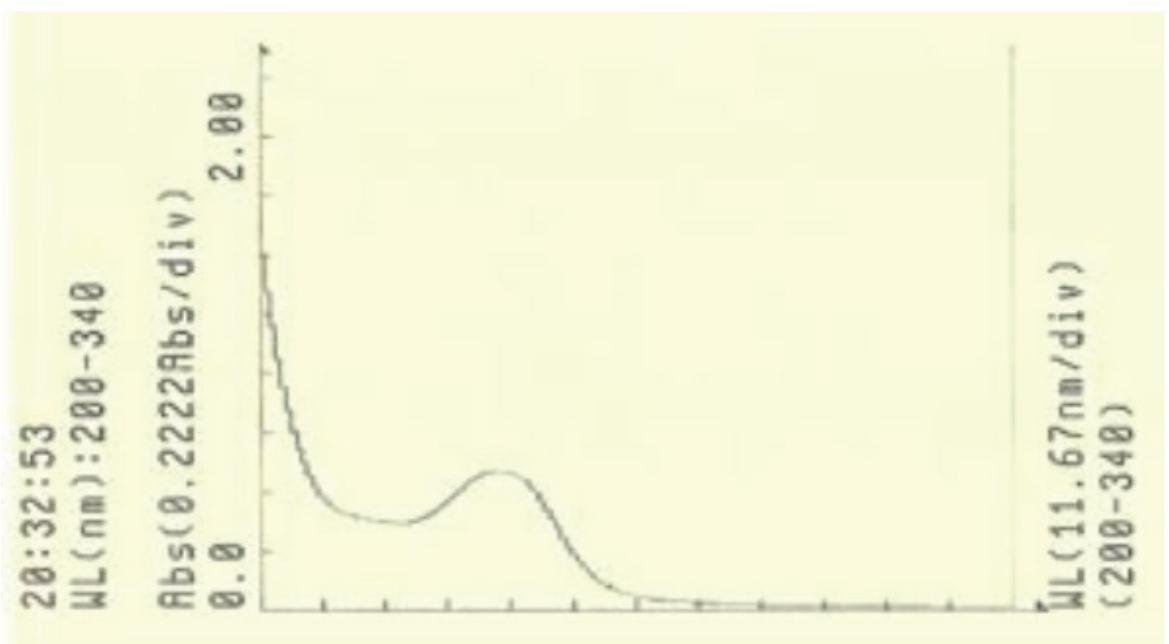


Figura 17. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

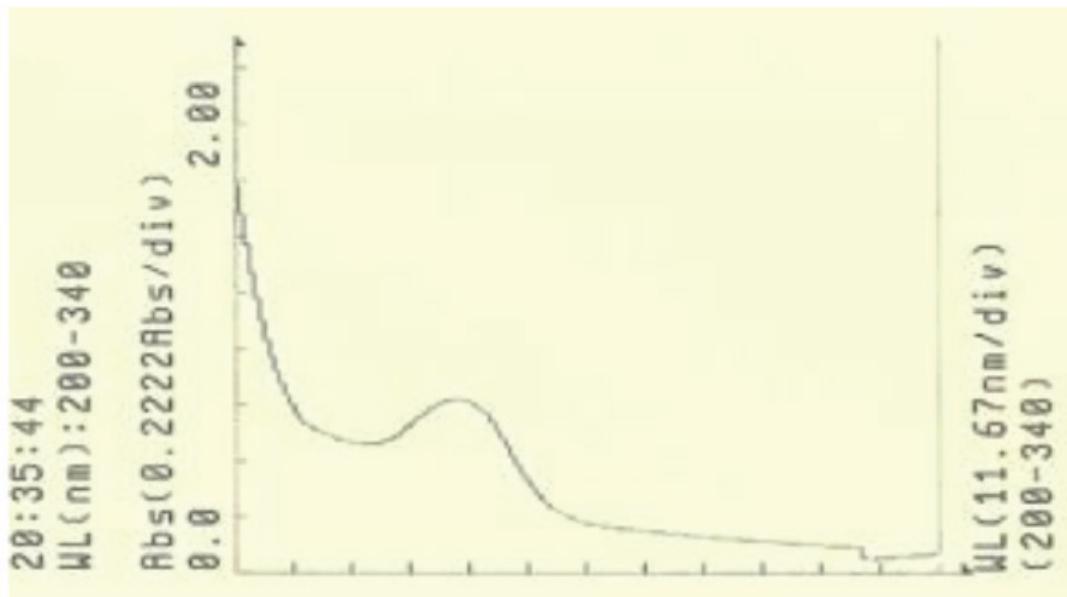


Figura 18. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

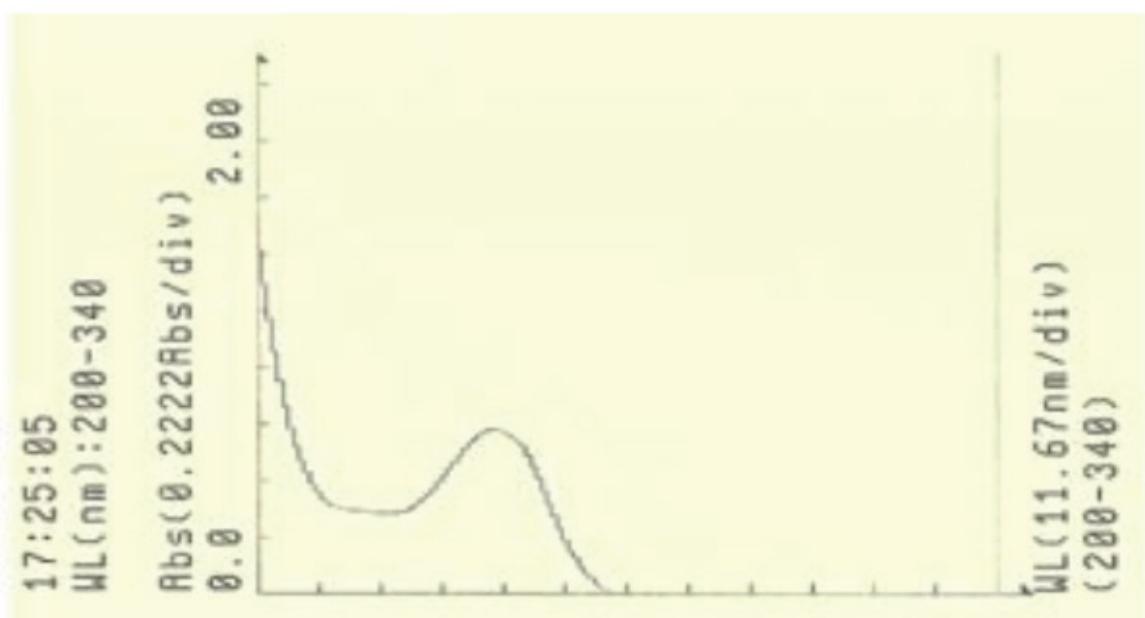


Figura 19. Espectro de absorção da HEXA ($10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

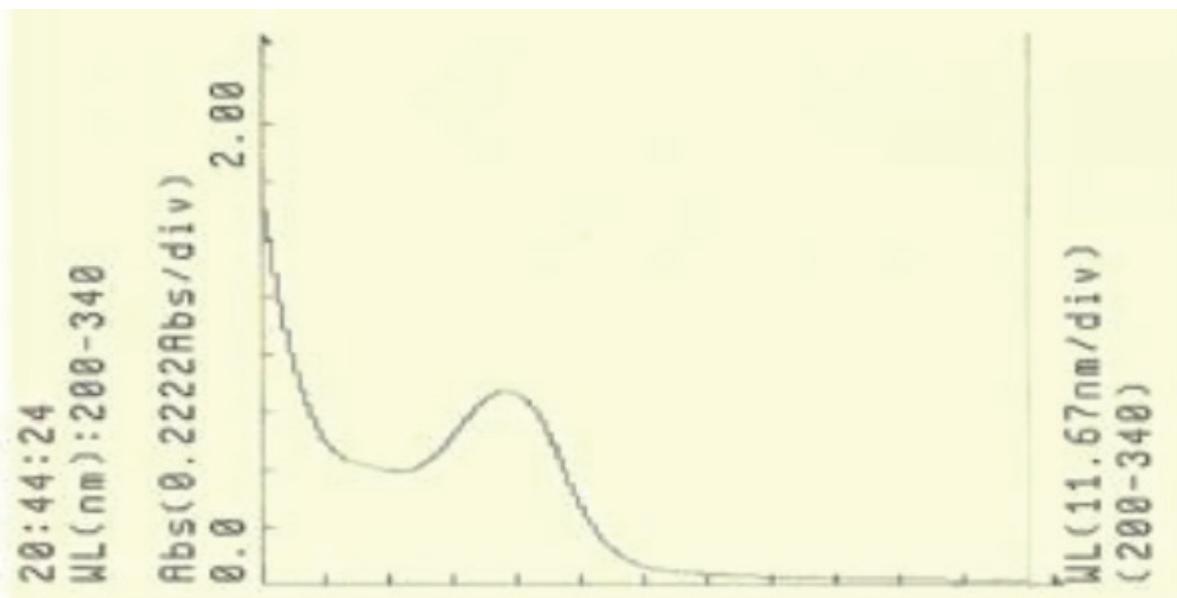


Figura 20. Espectro de absorção da HEXA com AFAH ($10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente).

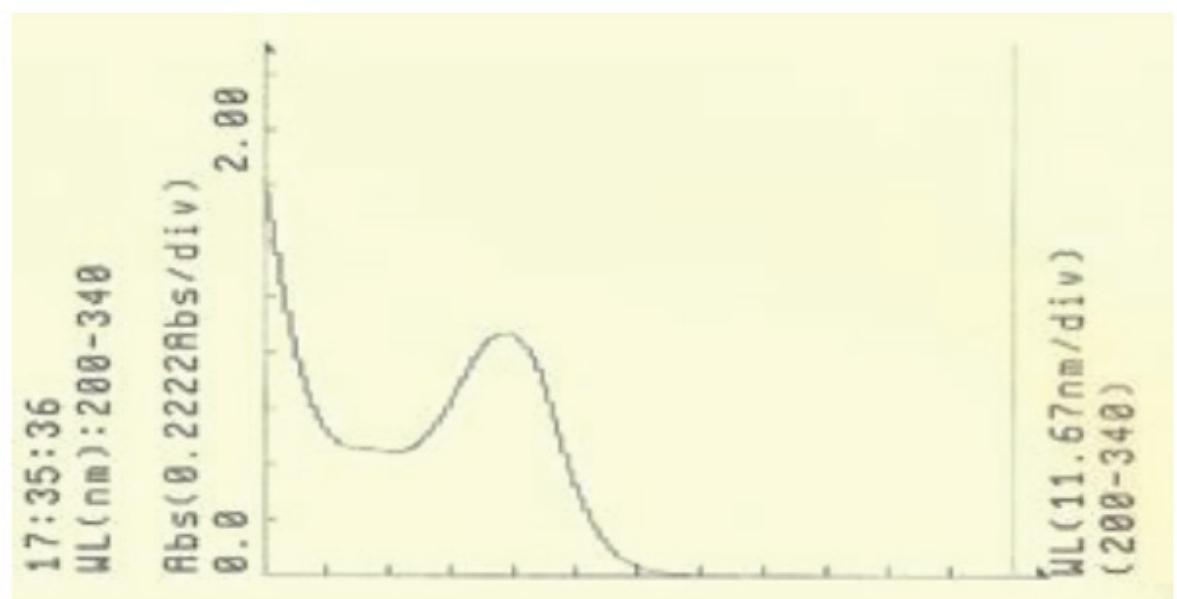


Figura 21. Espectro de absorção da HEXA ($14,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Validação

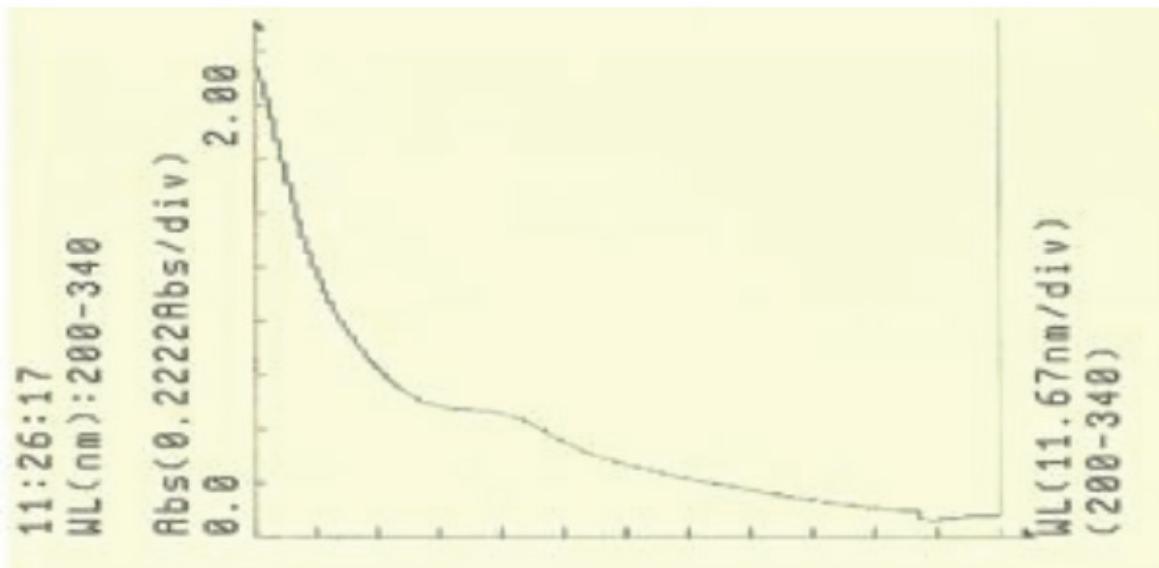


Figura 22. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET fortificado com HEXA ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

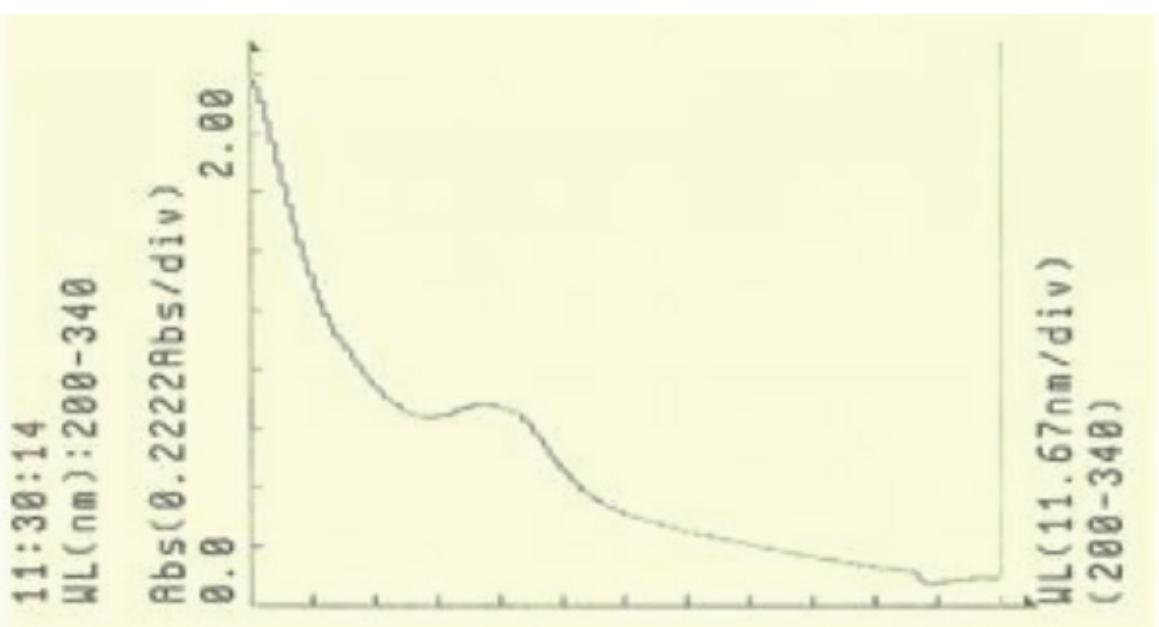


Figura 23. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET fortificado com HEXA ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

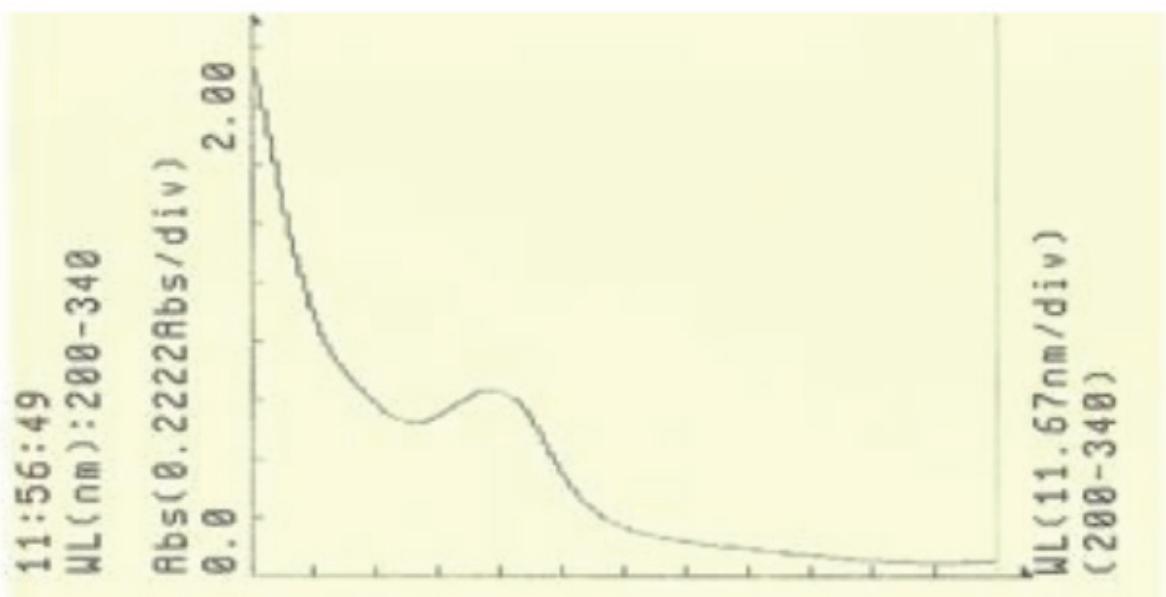


Figura 24. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET fortificado com HEXA ($7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

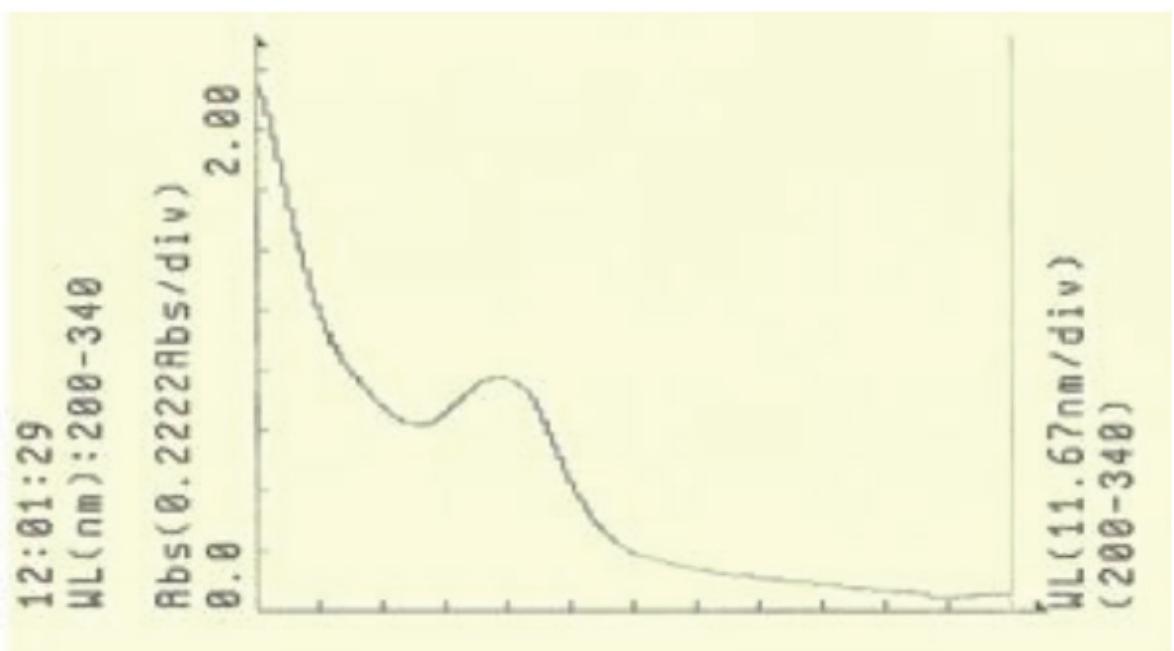


Figura 25. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET fortificado com HEXA ($9,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

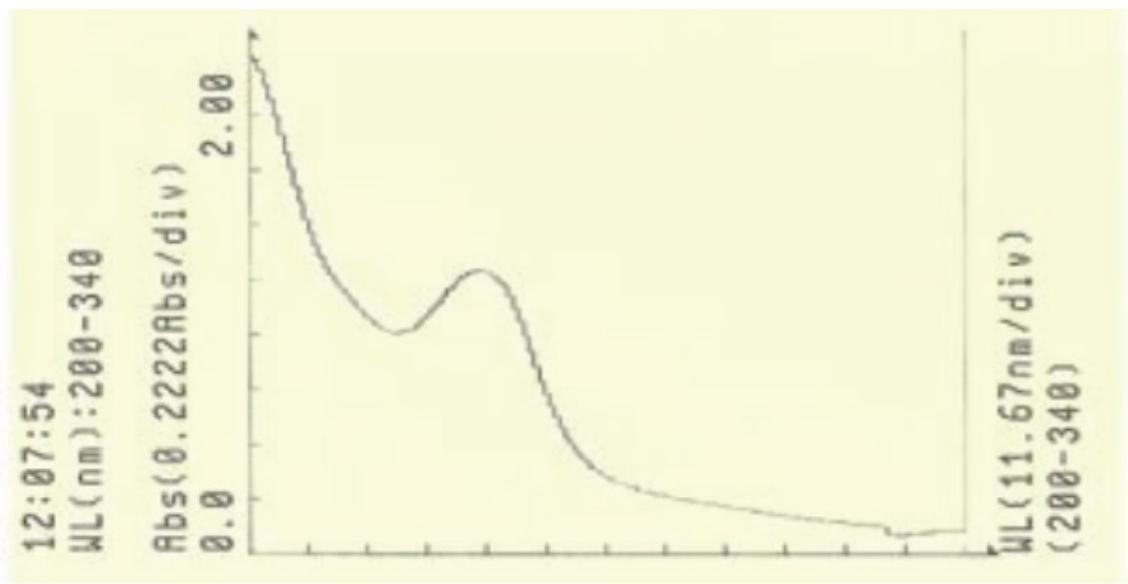


Figura 26. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET fortificado com HEXA ($12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

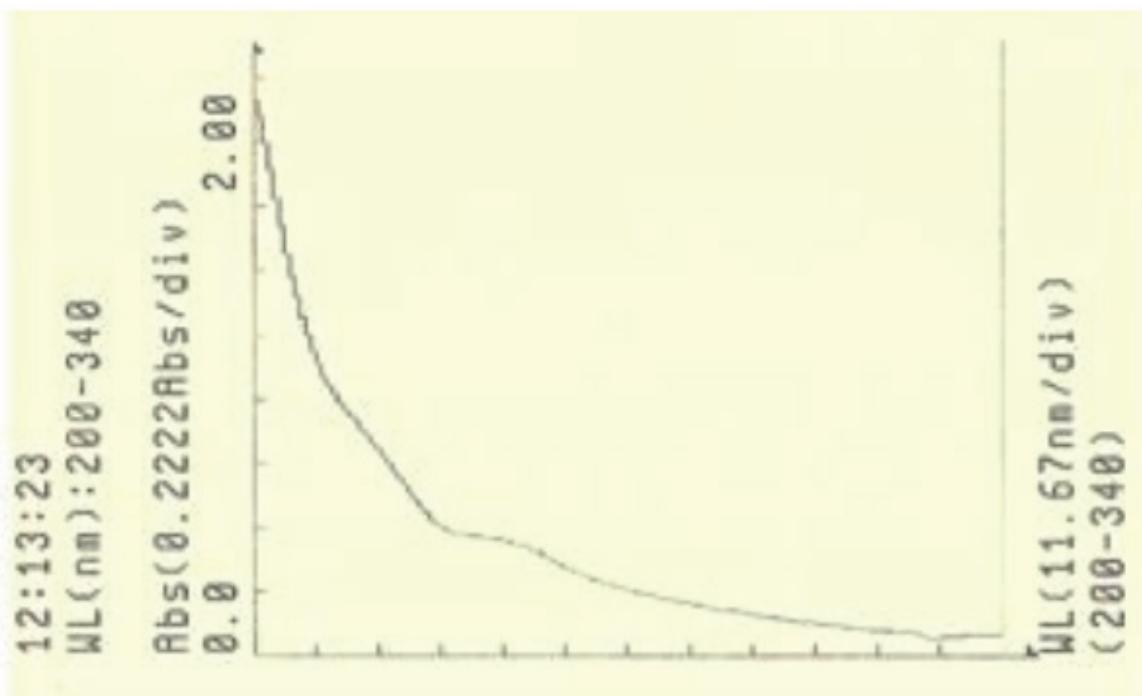


Figura 27. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET do solo previamente fortificado com HEXA ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

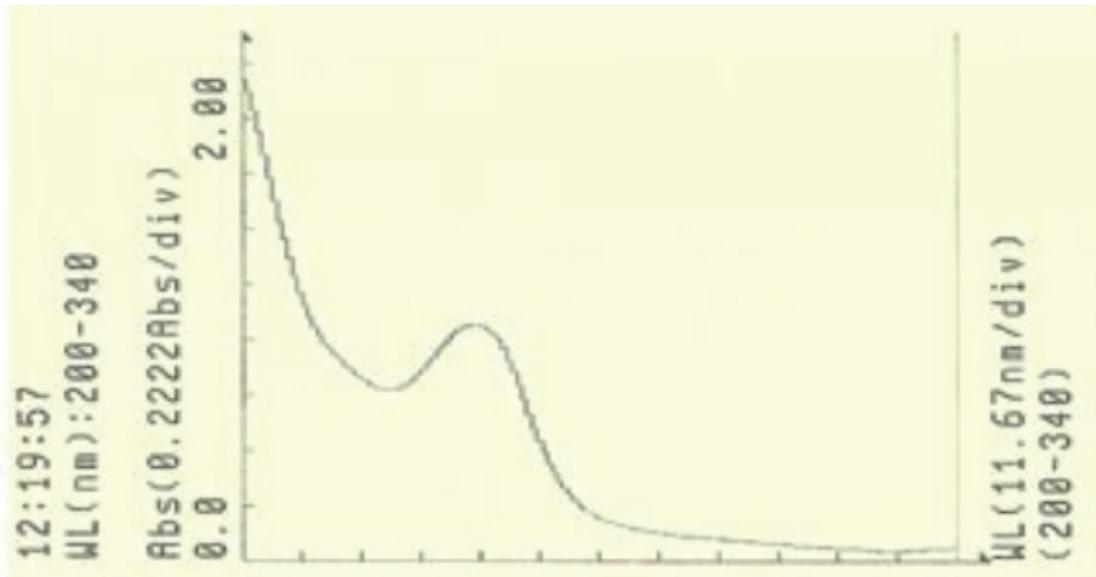


Figura 28. Espectro de absorção do lixiviado aquoso ET do solo previamente fortificado com HEXA ($12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

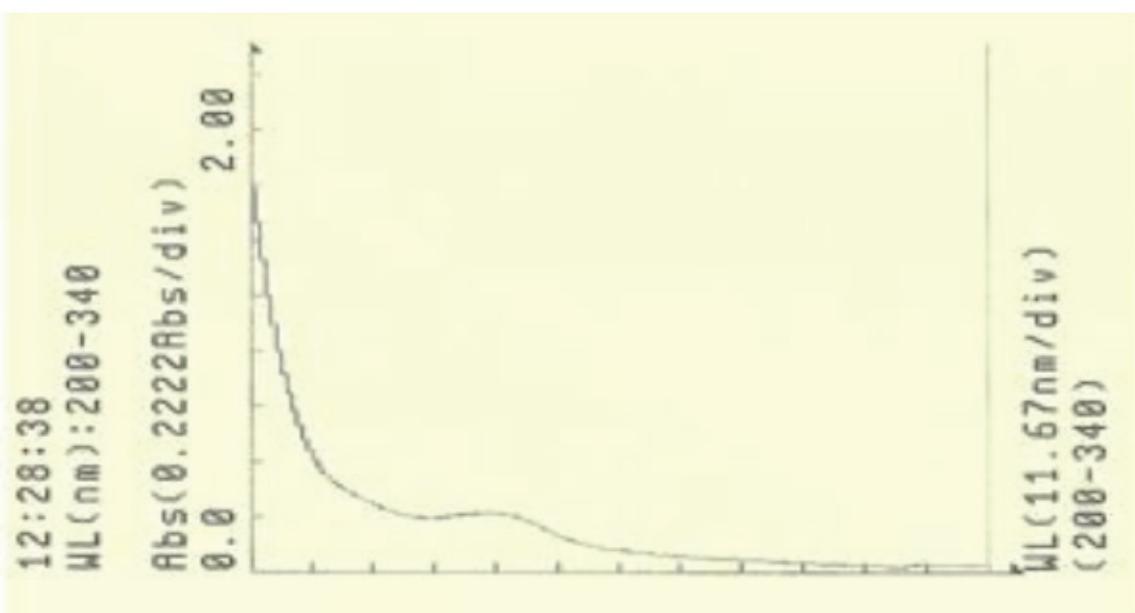


Figura 29. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM fortificado com HEXA ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

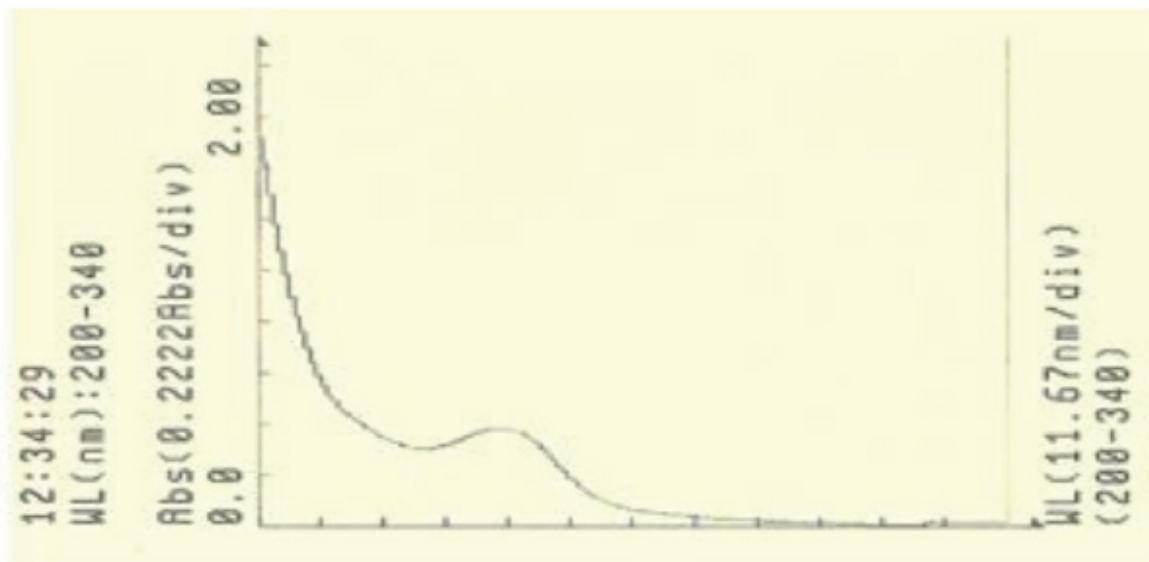


Figura 30. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM fortificado com HEXA ($5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

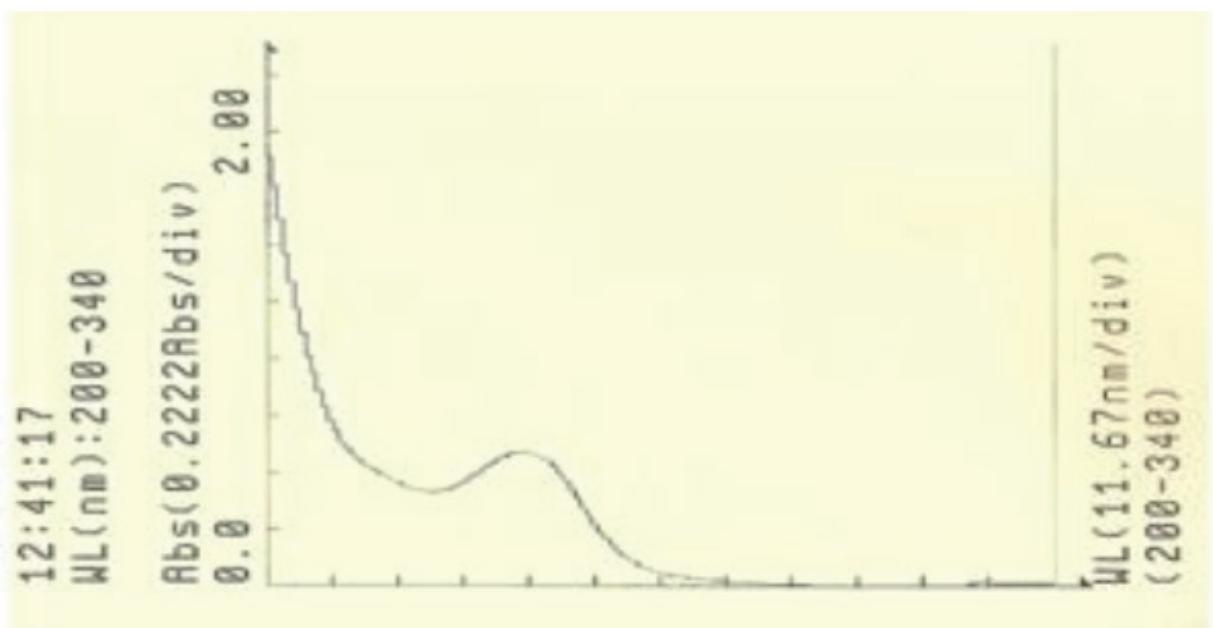


Figura 31. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM fortificado com HEXA ($7,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

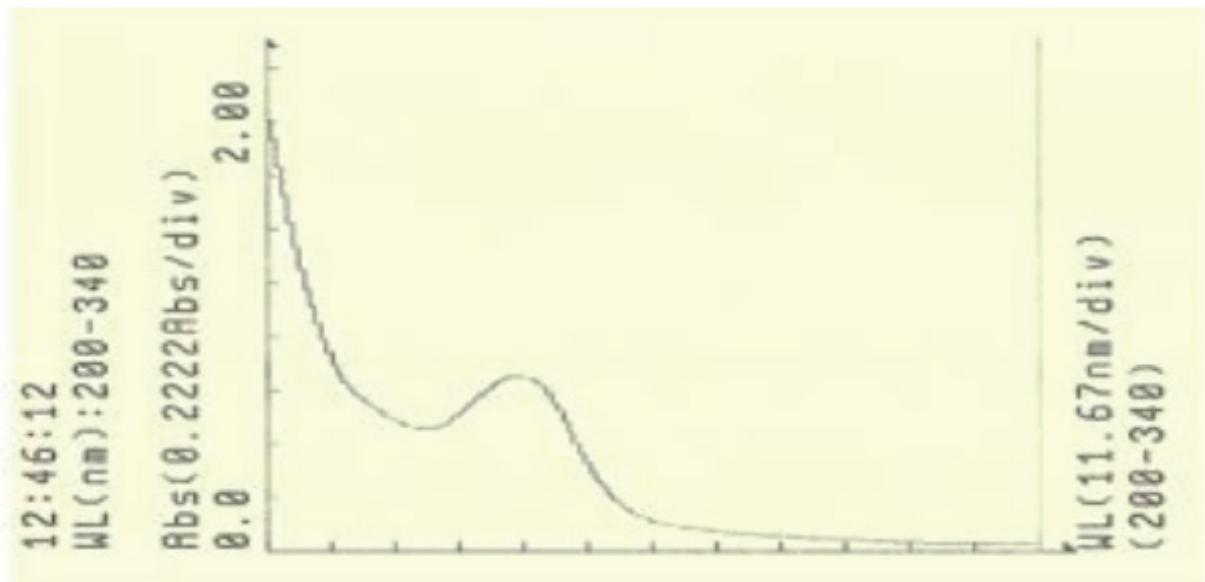


Figura 32. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM fortificado com HEXA ($9,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

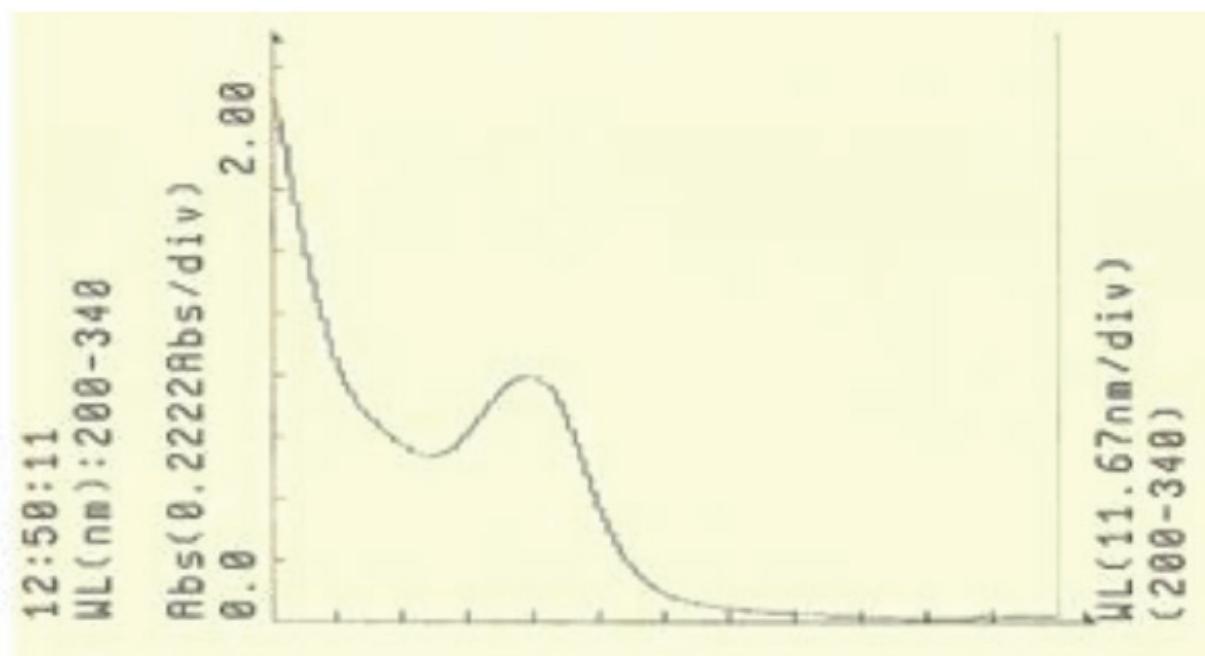


Figura 33. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM fortificado com HEXA ($12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

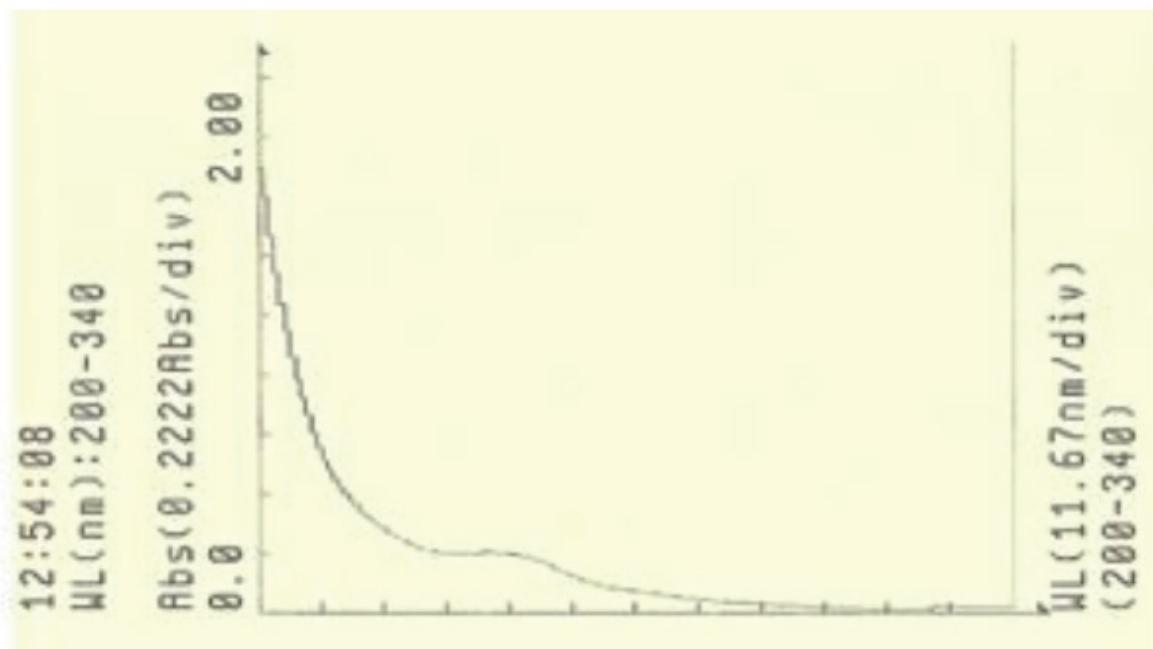


Figura 34. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM do solo previamente fortificado com HEXA ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

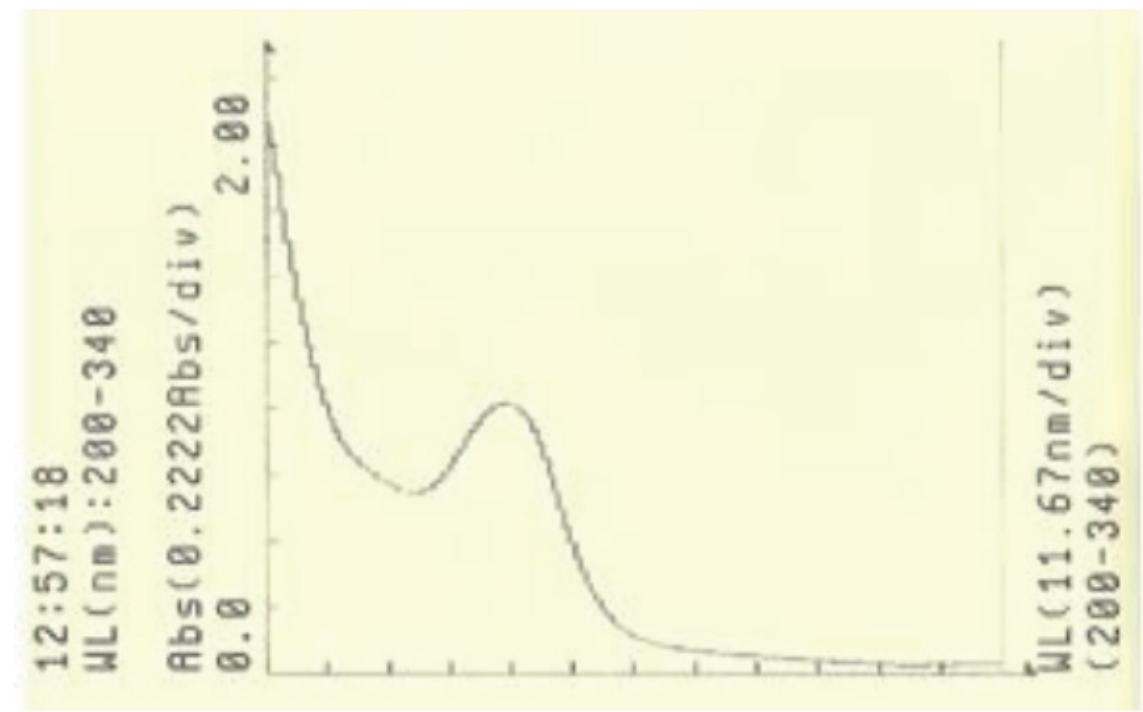


Figura 35. Espectro de absorção do lixiviado aquoso DM do solo previamente fortificado com HEXA ($12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

GERAÇÃO DE MALHA PARA DESCREVER A DISPERSÃO DA FERRUGEM DA SOJA NO PARANÁ

Data de aceite: 25/06/2020

Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/2018241615695790>

Marcelo Giovanetti Canteri

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Agronomia,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/8756197722397278>

Érica Regina Takano Natti

Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Campus Londrina,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/7055881494536454>

Eduardo Oliveira Belinelli

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Matemática,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/7765410891571937>

Paulo Laerte Natti

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Matemática,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/9638679509810719>

Neyva Maria Lopes Romeiro

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Matemática,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/4461273355568982>

Eliandro Rodrigues Cirilo

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Matemática,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/4013438197275949>

Lucas Henrique Fantin

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Agronomia,
Londrina - PR.

<http://lattes.cnpq.br/5898123190760096>

Karla Braga de Oliveira

Universidade Estadual de Londrina, Departamento
Agronomia,

RESUMO: A ferrugem asiática é uma doença fúngica com o potencial de ser a doença mais destrutiva das lavouras de soja. Seus danos podem causar de 10% a 90% de perdas nas diversas regiões geográficas em que ocorre. O custo anual com a contenção dessa doença no Brasil gira em torno de 2 bilhões de dólares. O principal fator para a disseminação da doença é a produção de esporos pelo fungo, esporos que se desprendem das folhas de soja por meio do vento. Considerando que a doença tem sido relatada há anos no estado do Paraná, diversas medidas de controle têm sido utilizadas para combatê-la, como por exemplo, o período de vazio sanitário. Entretanto, esse procedimento não ocorre em países vizinhos ao estado do Paraná, como no Paraguai. Compreender como os fatores atmosféricos influenciam na

dispersão da ferrugem asiática pelo ar é fundamental para prever medidas de controle e manejo da doença. Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo gerar malhas retangulares para simular o transporte atmosférico da ferrugem asiática no estado do Paraná. O processo de geração de malhas visa decompor um determinado domínio geométrico contínuo em elementos discretos. O domínio geométrico do problema em estudo é o estado do Paraná e seu entorno. Neste trabalho, as malhas geradas têm as dimensões: 10x10, 15x15 e 20x20. A geometria interna à malha (mapas) foi construída por interpolação Spline Cúbico. Condições iniciais, condições de contorno e campos de velocidades das correntes atmosféricas são implementadas nas malhas.

PALAVRAS-CHAVE: Cultivo da Soja, ferrugem asiática, modelagem matemática, malhas computacionais, correntes atmosféricas.

ABSTRACT: Asian rust is a fungal disease with the potential to be the most destructive disease in soybean plantations. Its damages can cause 10% to 90% of losses in the different geographic regions where it occurs. The annual cost of containing this disease in Brazil is around 2 billion dollars. The main factor for the spread of the disease is the production of spores by the fungus, spores that come off the soy leaves through the wind. Considering that the disease has been reported for years in the state of Paraná, several control measures have been used to combat it, such as the sanitary fallowing periods. However, this procedure does not occur in countries neighboring the state of Paraná, as in Paraguay. Understanding how atmospheric factors influence the dispersion of Asian rust in the air is essential to provide measures to control and manage the disease. In this context, this work aims to generate rectangular meshes to simulate the atmospheric transport of Asian rust in the state of Paraná. The mesh generation process aims to decompose a given continuous geometric domain into discrete elements. The geometric domain of the problem under study is the state of Paraná and its surroundings. In this work, the generated meshes have the dimensions: 10x10, 15x15 and 20x20. The internal geometry of the mesh (maps) was constructed by Spline Cubic interpolation. Initial conditions, boundary conditions and velocity fields of atmospheric currents are implemented in the meshes.

KEYWORDS: Soybean cultivation, asian rust, mathematical modeling, computational meshes, atmospheric currents.

1 | INTRODUÇÃO

A soja é uma das dez culturas de maior importância econômica em âmbito mundial devido à grande demanda de grãos para a produção de óleo vegetal e rações, como também, fonte alternativa na produção de biocombustíveis. O Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo. Apenas na safra 2018/19, a produção de soja no país foi superior a 100 milhões de toneladas, em uma área equivalente a 35,8 milhões de hectares. O maior estado brasileiro produtor de soja foi o Mato Grosso com uma produção de 32,455 milhões de toneladas, em uma área de 9,7 milhões de hectares, seguido pelo estado do Paraná, com aproximadamente 16,253 milhões de toneladas, em uma área de 5,438 milhões de hectares

(EMBRAPA, 2020; CONAB, 2020).

O cultivo da soja no estado do Paraná ocorre na primavera entre os meses de setembro e outubro. Nos meses seguintes (novembro e dezembro) é o período em que a planta se desenvolve, e de janeiro a março o período da colheita. Durante os meses de crescimento da planta, diversas doenças atingem a cultura da soja, desde o estágio de germinação das sementes até a colheita dos grãos. Estima-se que a cultura da soja é afetada por 47 doenças, causadas por fungos, bactérias, protozoários ou insetos (FIALLOS, 2011). Entre as doenças já relatadas, encontra-se a ferrugem asiática, que tem o potencial de ser a doença mais destrutiva às lavouras de soja.

A ferrugem asiática é uma doença fúngica que afeta todos os anos a produção de soja em escala mundial (MINCHIO et al., 2016). O custo anual com a contenção da doença gira em torno de 2 bilhões de dólares, sendo a maior parte com gastos em aplicações de fungicidas (EMBRAPA, 2020). O agente etiológico da ferrugem asiática é o fungo *Phakopsora pachyrhizi*, que depende de hospedeiros vivos, como a soja, ou de hospedeiros secundários, como plantas daninhas, para sobreviver e se multiplicar. O principal agravante da doença é que a disseminação ocorre devido à produção de esporos pelo fungo, que se desprendem das folhas de soja devido ao vento. Nesse contexto, correntes atmosféricas permitem que os esporos alcancem grandes altitudes, percorrendo longas distâncias e ocasionando a contaminação de grandes áreas produtoras de soja. Na literatura, encontram-se alguns trabalhos, tais como (ISARD et al., 2005; PAN et al., 2006; ISARD et al. 2007; LI et al., 2009; MINCHIO et al. 2016; MEYER et al., 2017), que estudam o transporte atmosférico dos esporos da ferrugem asiática por longas distâncias.

No estado do Paraná, a maior parte da contaminação por ferrugem asiática que acontecia no campo era durante a entressafra (após a colheita), pois nesse período, hospedeiros secundários (plantas daninhas e soja voluntária) serviam como fonte de inóculo primário para a doença (EMBRAPA, 2020). Para reduzir o número de casos na entressafra, e atrasar a ocorrência da doença na safra, foi introduzido em alguns estados brasileiros, inclusive no estado do Paraná, um período de sessenta a noventa dias sem plantas vivas no campo, denominado vazio sanitário. Na prática, os agricultores fazem rodízio de culturas, sendo proibida a plantação de soja no período de vazio sanitário. Contudo, esse mesmo procedimento, considerado como a melhor forma de reduzir o número de hospedeiros da doença no campo, não ocorre em outros países produtores de soja que fazem fronteira com o estado do Paraná, como no Paraguai, onde o cultivo da soja é constante o ano inteiro.

Na sequência, considerando que os esporos da ferrugem asiática são transportados predominantemente pelo vento, analisam-se as correntes atmosféricas predominantes no Paraná. A corrente atmosférica que predomina no estado do Paraná são os Ventos Alísios (VA), que ocorrem em escala planetária, devido à rotação da Terra. Os Ventos Alísios sopram de Leste para o Oeste. Outro fenômeno atmosférico que provoca ventos de Leste para o Oeste no Paraná é o Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS). Localizado no Oceano Atlântico, entre a América do Sul e o continente africano, ele exerce grande influência no clima brasileiro, seja no verão ou no inverno. No verão é responsável pelo aumento

da temperatura no Brasil, com a ocorrência de ventos fracos, enquanto no inverno causa inversão térmica e concentração de poluentes nas regiões centro-oeste, sudeste e sul do Brasil (SILVA et al., 2011).

Por outro lado, o regime de ventos dominante Leste-Oeste também é influenciado pela passagem de frentes frias, que se intensificam no inverno e na primavera. Esses ventos são ocasionados pelo fenômeno denominado Depressão Barométrica do Nordeste da Argentina (DBNA). O DBNA é uma área permanente de baixas pressões, geralmente estacionária a leste da Cordilheira dos Andes, causada pelo bloqueio da circulação geral imposto pela parede montanhosa dos Andes e acentuada pelo intenso aquecimento das planícies de baixa altitude na região. Quando massas de ar frias se deslocam das regiões polares (altas pressões) para a DBNA (baixas pressões), a frente fria é desviada em direção ao Paraná, com ventos intensos no sentido de oeste para leste (COPEL, 2007).

Nesse contexto, argumenta-se que as frentes frias podem ser responsáveis pelo transporte dos esporos de regiões infectadas do Paraguai para o estado do Paraná. Assim, compreender os mecanismos pelo quais os esporos da ferrugem asiática podem ser transportados para o estado do Paraná, via frentes frias, é de fundamental importância. Esse estudo pode além de comprovar a hipótese de que o Paraguai é o principal responsável pela contaminação das culturas de soja no Paraná/Brasil pela ferrugem asiática, pode também prever e avaliar os impactos nas plantações de soja devido a esse fungo, propondo medidas de controle e manejo da doença no campo. Desta forma, este trabalho teve por objetivo gerar uma malha retangular bidimensional para simular o transporte atmosférico dos esporos da ferrugem asiática no estado do Paraná, provenientes de regiões infectadas do Paraguai, por meio das frentes frias.

Na seção 2 é apresentado o modelo matemático que descreve a dispersão da concentração de fungos na região de estudo, juntamente com as condições iniciais e de contorno. Na seção 3 é descrito o procedimento de geração de malha, quando a região do estado do Paraná e seu entorno são discretizados. Na seção 4 são mostrados os resultados em malhas 10x10, 15x15 e 20x20. E na seção 5, são apresentadas as conclusões.

2 | MODELO MATEMÁTICO

O transporte atmosférico dos esporos da ferrugem asiática abordado neste trabalho é modelado por uma equação diferencial parcial (EDP) bidimensional com termos difusivo, convectivo e reativo, ou seja,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \left(\frac{\partial [C v_x]}{\partial x} + \frac{\partial [C v_y]}{\partial y} \right) - \lambda C, \quad (1)$$

termo temporal termo difusivo termo convectivo termo reativo

onde $C = C(x, y, t)$ é a função que representa a concentração de esporos na posição (x, y) no instante t , D é o coeficiente de difusão molecular dos esporos suspensos no ar, $v = (v_x, v_y)$ é o campo de velocidades que descreve as frentes frias e λ é a taxa de mortalidade dos esporos durante o transporte atmosférico.

Nas próximas seções são discutidas as condições iniciais e de contorno para a equação (1).

2.1.1 *Condição inicial para a concentração de esporos*

A Figura 1 representa a região de estudo onde será descrito o transporte dos esporos da ferrugem asiática, devido às frentes frias, do Paraguai para o Paraná. A região contém o estado do Paraná e seu entorno, incluindo parte do Paraguai. Denomina-se essa região de domínio geométrico de soluções, pois é nessa região que se procura soluções para a equação (1).

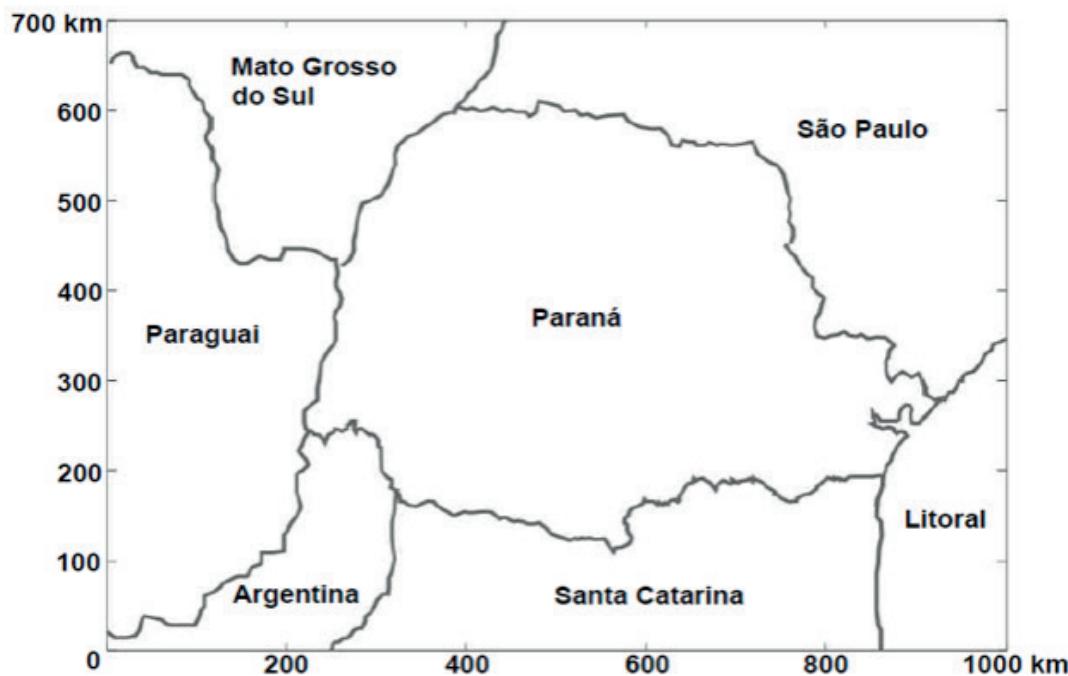


Figura 1. Domínio geométrico de soluções. Fonte: Autor.

A condição inicial para a concentração de esporos considera que no instante de tempo $t = 0$ não há fungos sobre a geometria interna da região representada na Figura 1, ou seja,

$$C(x, y, 0) = 0. \quad (2)$$

2.1.2 *Condição inicial para o campo de velocidades*

O campo de velocidades que representa as frentes frias, descrito matematicamente no termo convectivo da equação (1), é obtido a partir de dados reais disponibilizados pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Considerando que o cultivo da soja no estado do Paraná ocorre entre os meses de setembro a março, os campos de velocidades

que descrevem as frentes frias contemplam esses fenômenos atmosféricos no período do final de outubro ao início de fevereiro, isso para a safra 2018/19.

2.1.3 *Condição de contorno para a concentração de esporos*

Para estabelecer as condições de contorno para a equação (1), com relação à concentração de esporos, consideram-se, inicialmente, as regiões do Paraguai produtoras de soja destacadas pelas cores verde, amarelo e vermelho na Figura 2.

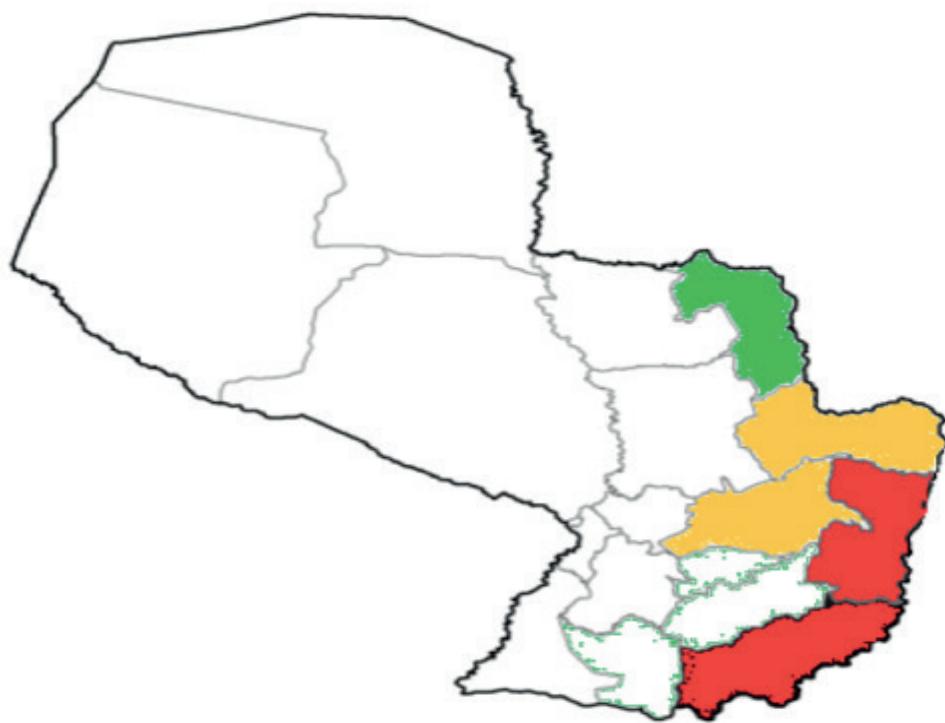


Figura 2. Regiões produtoras de soja no Paraguai. As regiões em vermelho têm alta produção, em amarelo têm produção mediana e em verde são regiões com baixa produção. As regiões em branco não produzem soja. Fonte: Autor.

De acordo com a *Cámara Paraguaya de Exportadores y Comercializadores de Cereales y Oleaginosas* (CAPECO) - site oficial do governo do Paraguai - as regiões destacadas pela cor vermelha na Figura 2 são as regiões com maior produção de soja no Paraguai. As regiões em amarelo são regiões com produção intermediária, enquanto as regiões na cor verde são as regiões com baixa produção de soja. Essas informações são utilizadas como condições de contorno do tipo Dirichlet para a equação (1). Entretanto, não é conhecida a concentração absoluta de fungos/esporos da ferrugem asiática nas plantações de soja nessas regiões, pois essas informações não são disponibilizadas pelo governo do Paraguai.

Desta forma, considera-se neste estudo a dinâmica de concentrações relativa de esporos/fungos. Considera-se que as regiões que mais produzem soja no Paraguai são as regiões que têm as maiores contaminações de fungos ou esporos da ferrugem asiática. Nesse contexto, os valores numéricos que são atribuídos para as concentrações de esporos da ferrugem asiática, que contemplam as regiões produtoras de soja no Paraguai, são representados por números na forma relativa (ou percentual) no intervalo [0,1], onde o valor

1 corresponde às regiões de maior produção/contaminação e os valores próximos à zero correspondem às regiões de menor produção/contaminação.

Nesse estudo considera-se que, se o tempo de duração de uma frente fria for suficientemente longo para que os esporos da ferrugem asiática ultrapassem a geometria física do domínio de soluções, os esporos devem vaziar do domínio geométrico de soluções. Dessa forma, condições de contorno do tipo Neumann são estabelecidas para representar o fluxo contínuo do transporte de esporos nos bordos à direita, superior e inferior da região apresentada na Figura 1.

3 I DISCRETIZAÇÃO DO DOMÍNIO DE SOLUÇÕES

Considerando que a equação (1) não possui solução analítica, faz-se necessário uma abordagem numérica para obter soluções do problema em estudo. Na resolução numérica de equações diferenciais, problemas contínuos são transformados em problemas discretos. O processo de discretização é realizado tanto na equação diferencial como no domínio geométrico de soluções. No domínio de soluções, a transformação consiste na decomposição de uma região geométrica contínua em um conjunto finito de pontos, de modo que seja possível a aplicação de métodos numéricos para aproximar soluções das equações diferenciais somente nesses pontos discretos (MACHADO, 2008; CUMINATO e MENEGUETTE, 2013). O domínio de soluções definido neste trabalho é uma região retangular fechada do , que tem como geometria interna o estado do Paraná e suas respectivas fronteiras, conforme ilustra a Figura 1.

A discretização bidimensional do domínio de soluções consiste em obter um conjunto finito de pares ordenados (x, y) , que estão espaçados entre si por distâncias Δx e Δy , respectivamente. Esse conjunto de pares ordenados recebe o nome de malha computacional. A malha computacional definida neste trabalho foi obtida a partir das operações definidas na Tabela 1.

Discretização do domínio de soluções.
Dados iniciais do domínio de soluções.
$x_0 = 0; \quad x_f = 1000; \quad y_0 = 0; \quad y_f = 700;$
Número de partições.
$M_x = \text{dados de entrada};$
$M_y = M_x;$
Comprimento das partições.
$\Delta_x = \frac{(x_f - x_0)}{M_x}; \quad \Delta_y = \frac{(y_f - y_0)}{M_y};$
Malha computacional.
$x = (x_0 : \Delta_x : x_f); \quad y = (y_0 : \Delta_y : y_f);$

Tabela 1. Implementação computacional para a discretização bidimensional do domínio geométrico de soluções. Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 1, os dados iniciais correspondem à dimensão do domínio de soluções, conforme a Figura 1. As variáveis: $x_0=0$, $x_f=1000$, $y_0=0$ e $y_f=700$, definem a dimensão do domínio de soluções em que a geometria interna da Figura 1 está inserida. As variáveis M_x e M_y definem o número de partições que serão realizadas nos eixos x e y, respectivamente, enquanto que as variáveis Δx e Δy definem o comprimento das partições. Desse modo, as variáveis contínuas x e y se transformam num conjunto discreto de pares ordenados (pontos da malha) entre e e e , que estão igualmente espaçados entre si por uma distância Δx e Δy , respectivamente.

A discretização do domínio de soluções conforme a Tabela1 resulta em uma malha computacional do tipo cartesiana estruturada, pois apresenta uma regularidade na distribuição espacial dos pares ordenados, isto é, os pontos da malha estão igualmente espaçados entre si (FORTUNA, 2012). Para que seja possível realizar a implementação computacional e discretizar o domínio de soluções apresentado na Figura 1, os pontos da malha (pares ordenados) devem ser identificados pelo computador por meio de índices. Geralmente, os índices i e j são utilizados para identificar um ponto na i -ésima coluna e na j -ésima linha da malha, respectivamente. Desta forma, dado um ponto da malha (i,j), o mesmo possui coordenadas $(x_0+i\Delta_x, y_0+j\Delta_y)$ com $i=1, \dots, n_x$ e $j=1, \dots, n_y$, de modo que o ponto representa a origem do sistema de coordenadas, enquanto e são as quantidades de pontos nas dimensões x e y, respectivamente.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As malhas nesta seção foram obtidas a partir da implementação computacional apresentada na Tabela 1. O código foi escrito em GNU Octave, versão (4.2.2), em um sistema operacional *Ubuntu - Linux*, em uma CPU Intel (R) Core i5-3567-D30P com 4 GB de memória de RAM e 1 TB de disco rígido.

Primeiramente, o domínio geométrico de soluções apresentado na Figura 1 é discretizado em malhas 10x10, 15x15 e 20x20, utilizando a implementação computacional das operações definidas na Tabela 1. Esses resultados são apresentados nas Figuras 3 a 5.

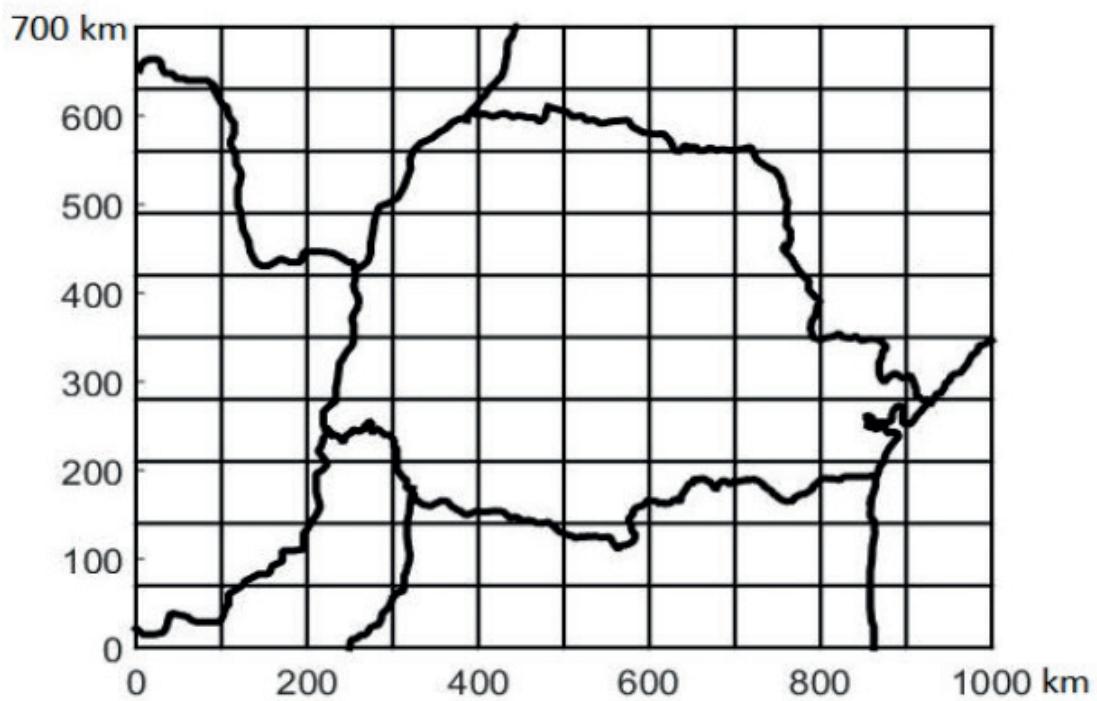


Figura 3. Malha computacional cartesiana estruturada (10X10). Fonte: Autor.

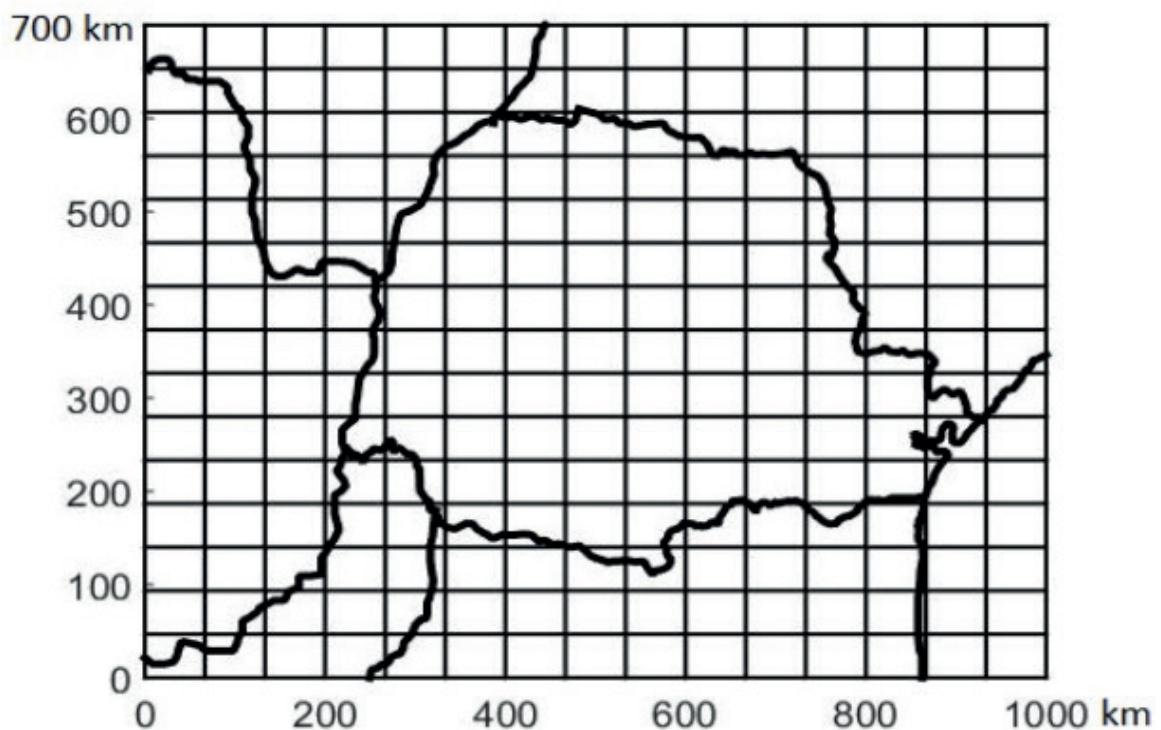


Figura 4. Malha computacional cartesiana estruturada (15 X 15). Fonte: Autor.

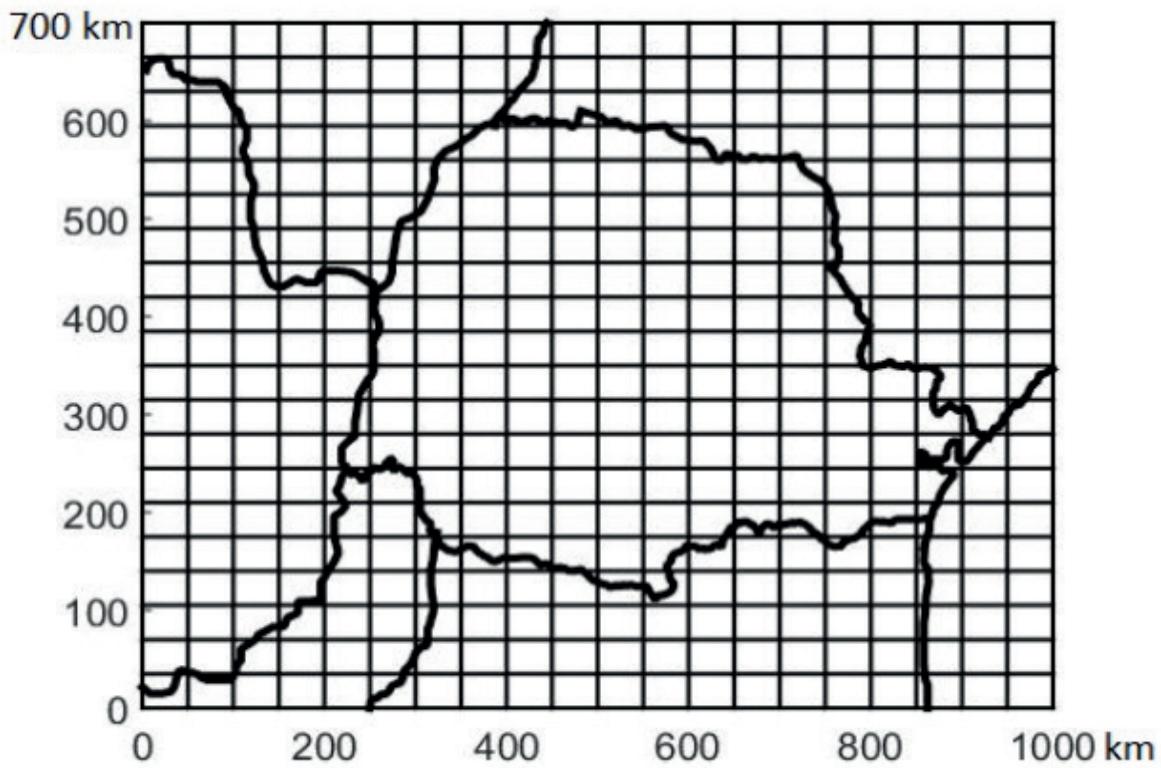


Figura 5. Malha computacional cartesiana estruturada (20 X 20). Fonte: Autor.

A partir das malhas computacionais cartesianas estruturadas (MCCE) apresentadas nas Figuras 3 a 5, podem-se inserir os campos de velocidades de diferentes frentes frias, ou as condições iniciais e de contorno, em cada ponto dessas malhas.

Nas Figuras 6 a 8 inseriu-se o campo de velocidades de uma frente fria que ocorreu em 25/10/2018 (INPE, 2020). Note nas Figuras 6 a 8 que é atribuído em cada ponto das diferentes malhas um vetor velocidades, com intensidade (módulo), direção e sentido. A intensidade das velocidades são dadas pelas cores e pode ser identificada na barra lateral de cores ao lado das Figuras. Esses campos de vetores descrevem localmente as velocidades dos ventos durante uma frente fria.

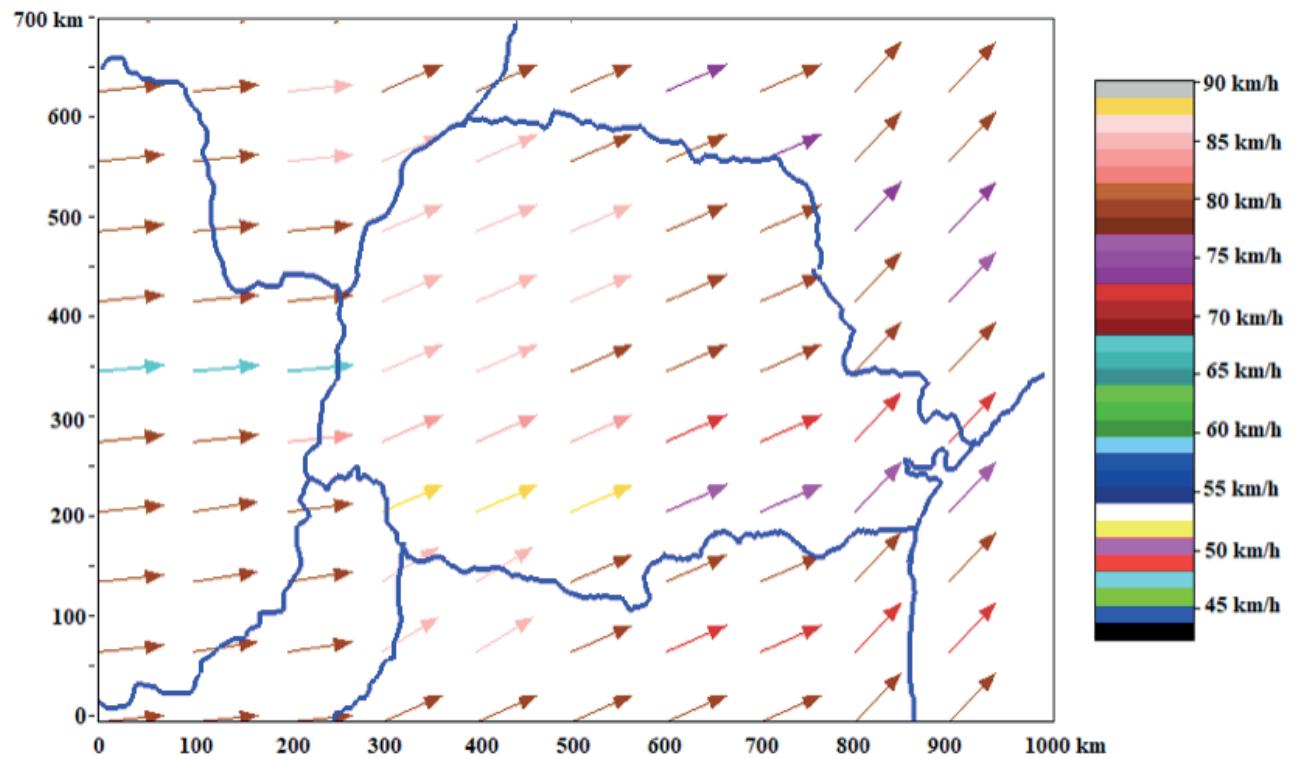


Figura 6. Campo de velocidades na malha computacional. Fonte: Autor.

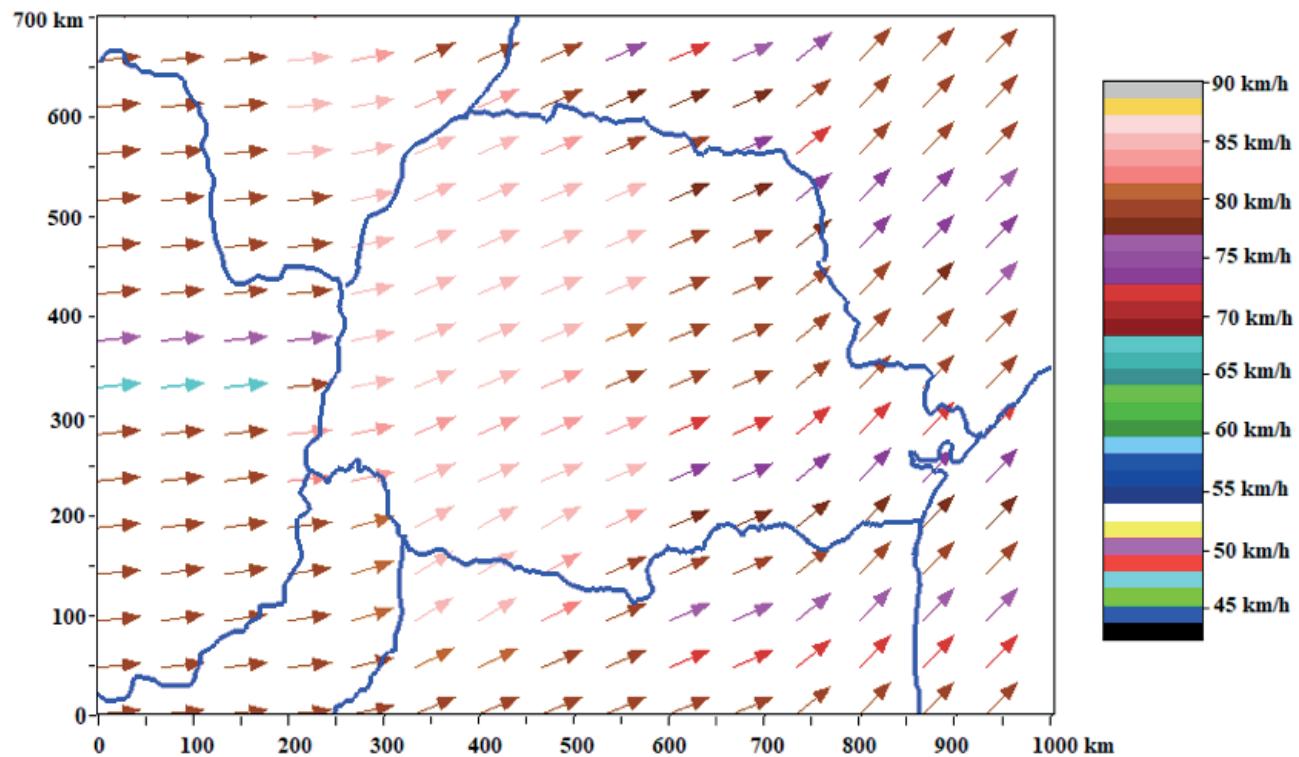


Figura 7. Campo de velocidades na malha computacional. Fonte: Autor.

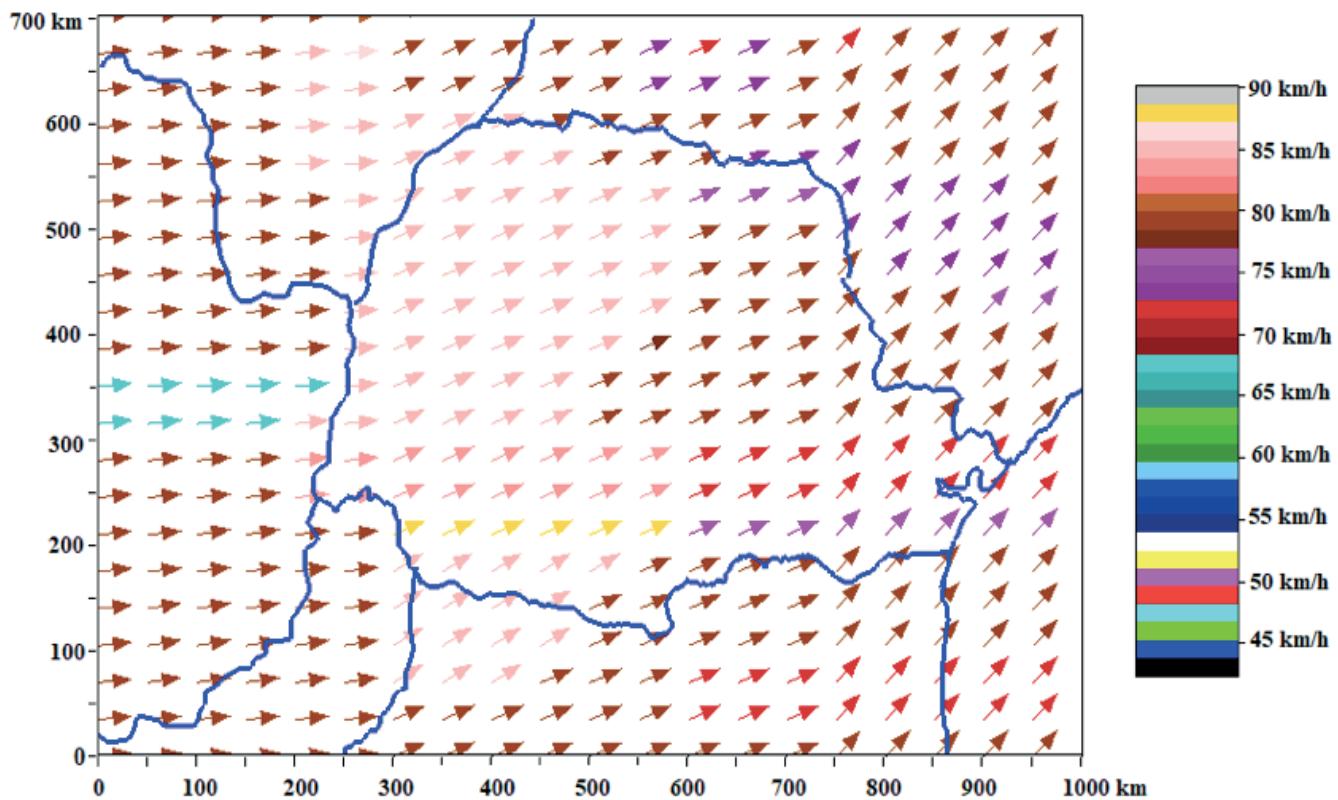


Figura 8. Campo de velocidades na malha computacional. Fonte: Autor.

Dada uma região geométrica de soluções, quanto mais pontos a malha computacional tiver, mais refinada será a descrição da propriedade estudada e, consequentemente, melhor será a aproximação do mundo real contínuo pelo modelo matemático discreto. Por outro lado, ao refinarmos uma malha computacional, o número de cálculos aumenta muito, pois o número de pontos da malha aumentou, fazendo com que o tempo de processamento aumente também. Daí a necessidade de supercomputadores para realizarem cálculos complexos em malhas muito refinadas.

Na sequência mostram-se as malhas computacionais com as condições de contorno. Os pontos que recebem condições de contorno são os pontos verdes, amarelos, vermelhos e rosa. Os pontos do contorno, representados pelas cores verde, amarelo e vermelhos estão associados as plantações de soja contaminadas no Paraguai, conforme a Figura 2. Assim, os pontos identificados pela cor vermelha recebem valores de concentração de esporos iguais a 1. Os pontos na cor amarela recebem valores de concentração de esporos iguais a 0,8 e os pontos na cor verde recebem valores de concentração de esporos iguais a 0,05.

Ainda de acordo com a Figura 2, os pontos sem cor (no Paraguai) não tem plantações de soja, de modo que a concentração de esporos nesses pontos é nula. As condições de contorno que fixam valores para a concentração de esporos simulam uma injeção continua de fungos levados pelas frentes frias do Paraguai para o Paraná e são chamadas de condições do tipo Dirichlet.

Quanto aos pontos do contorno identificados pela cor rosa, eles permitem que os esporos carregados pelas frentes frias, ao atingirem um bordo da região geométrica de

soluções, vazem para fora dessa região. Tais condições de fronteira garantem o aspecto físico do transporte (escoamento) de esporos, caso contrário os fungos iriam acumular-se nas fronteiras do domínio geométrico de soluções. Tais condições de fronteira são chamadas condições do tipo Neumann.

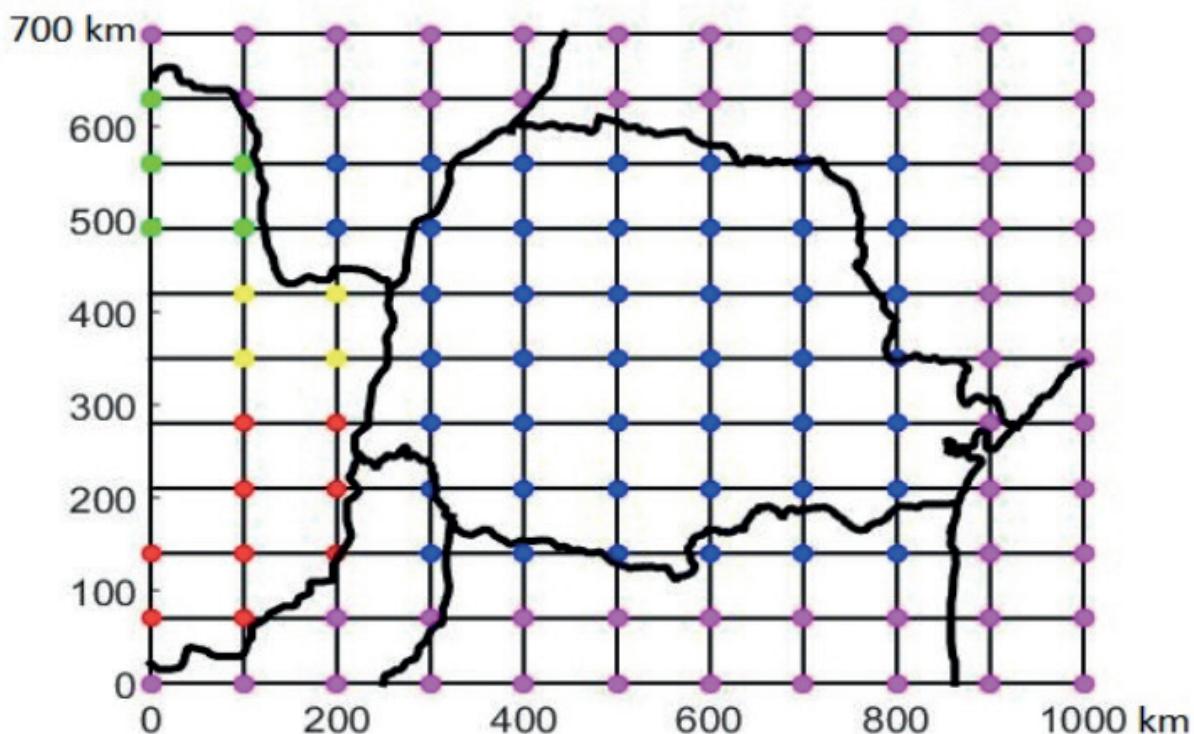


Figura 9. Identificação dos pontos da malha (10×10) que recebem condições iniciais, condições de contorno e os pontos onde a equação (1) será calculada. Fonte: Autor.

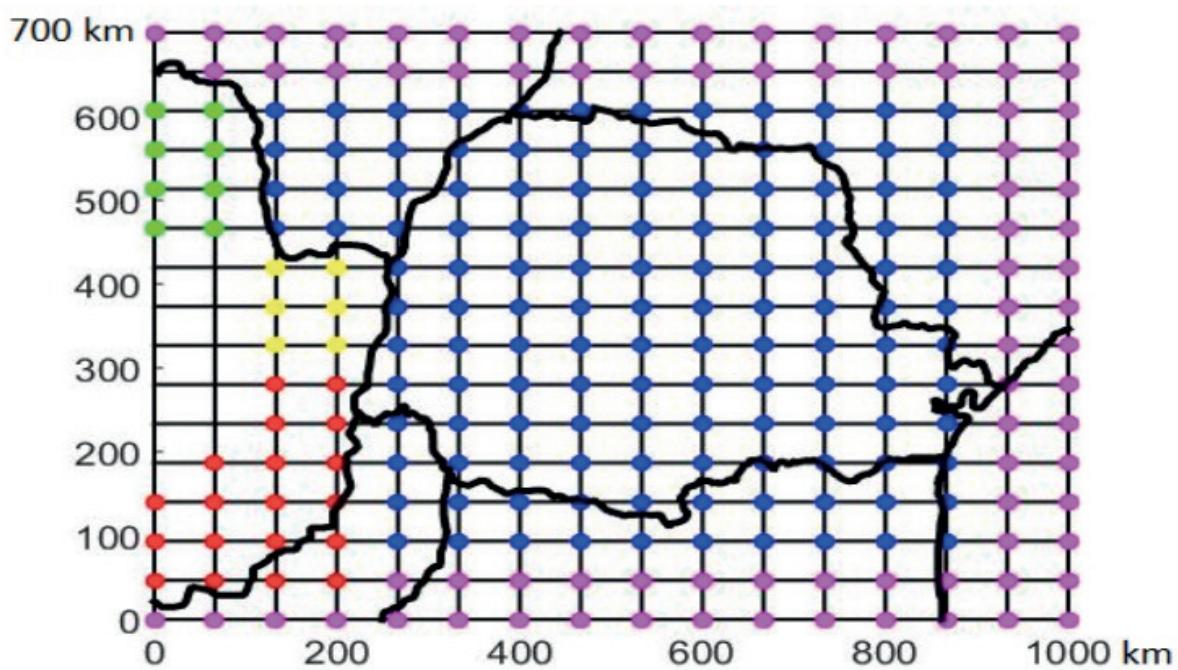


Figura10. Identificação dos pontos da malha (15×15) que recebem condições iniciais, condições de contorno e os pontos onde a equação (1) será calculada. Fonte: Autor.

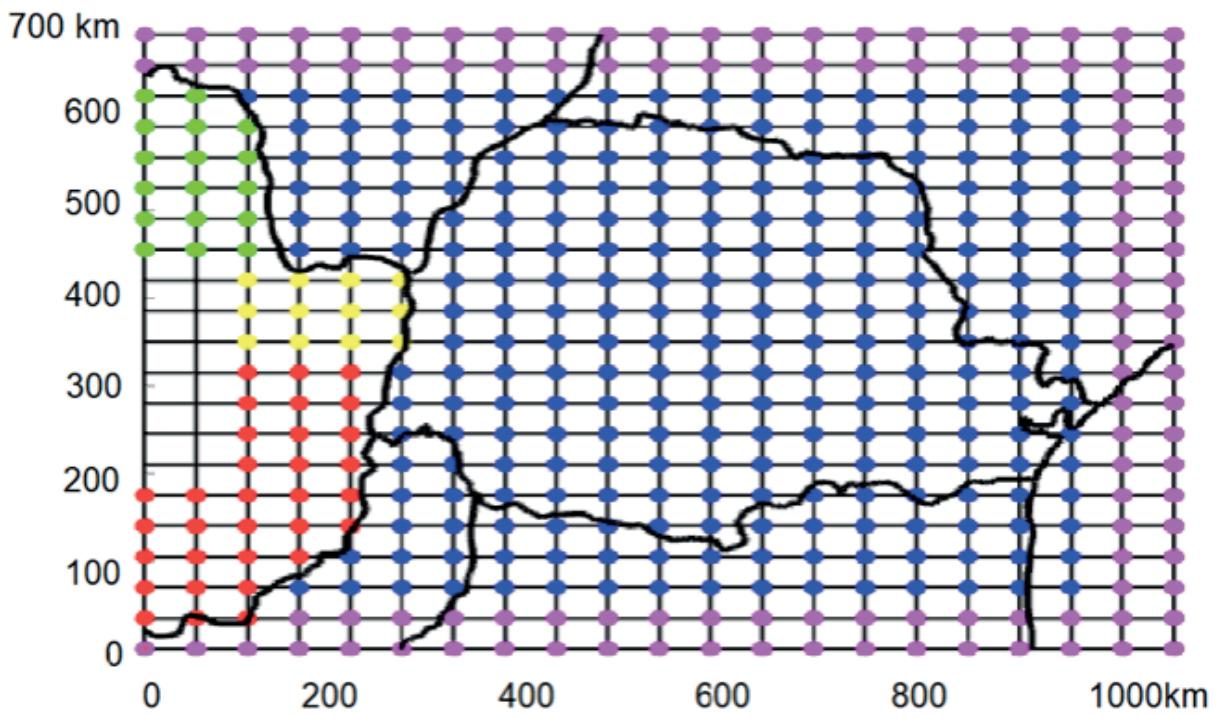


Figura 11. Identificação dos pontos da malha (20 X 20) que recebem condições iniciais, condições de contorno e os pontos onde a equação (1) será calculada. Fonte: Autor.

Enfim, note que em nosso modelo matemático calculam-se as concentrações de esporos $C(x,y,t)$ apenas nos pontos azuis, pois nos demais pontos as concentrações de esporos $C(x,y,t)$ são dadas pelas condições de contorno. Assim, a partir das condições iniciais dadas pela equação (2) e das condições de contorno (Figuras 9 a 11), inserindo um campo de velocidades (Figuras 6 a 9) no termo convectivo da equação (1), pode-se calcular para cada instante t e para cada ponto azul (x,y) da malha a solução da equação diferencial (1), e assim obter as concentrações de esporos $C(x,y,t)$ em todos os pontos da malha.

5 | CONCLUSÕES

Verificou-se que o modelo matemático proposto para o transporte atmosférico dos esporos da ferrugem asiática no estado do Paraná é dado por uma equação diferencial parcial bidimensional com termos difusivo, convectivo e reativo, onde o termo convectivo depende do campo de velocidades da frente fria que transporta os esporos.

Considerou-se para a região geométrica do problema o estado do Paraná e seu entorno, principalmente as regiões do Paraguai com plantações de soja. Para esse domínio geométrico contínuo foram geradas malhas computacionais discretas com 10x10, 15x15 e 20x20 pontos. Em todas as malhas foram inseridas condições iniciais e de contorno, e campos de velocidades que simulam frentes frias reais. A partir dessas construções matemáticas será possível realizar simulações numéricas do transporte de esporos da ferrugem asiática no Paraná e em seu entorno.

De forma geral, conclui-se que, dada uma região geométrica de soluções, quanto mais pontos a malha computacional tiver, mais refinada será a descrição da propriedade estudada e, consequentemente, melhor será a aproximação do mundo real contínuo pelo modelo matemático discreto.

REFERÊNCIAS

- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: março/2020.
- COPEL. **Atlas do potencial eólico do estado do Paraná**. Curitiba: LACTEC, 2007.
- CUMINATO, J.A.; MENEGUETTE, M. **Discretização de equações diferenciais parciais: técnicas de diferenças finitas**. Rio de Janeiro: SBMAC, 2013.
- EMBRAPA - **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja>>. Acesso em: março/2020.
- FIALLOS, F.R.G. **A ferrugem asiática da soja causada por Phakopsora pachyrhizi Sydow e Sydow**. Ciencia y Tecnologia, v.4, n.2, p. 45-60, 2011.
- FORTUNA, A.O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos**. 2 ed. São Paulo: Edusp, 2012.
- INPE - **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**. Disponível em: <<http://www.inpe.br>>. Acesso em: março/2020.
- ISARD, S.A.; Gage, S.H.; Comtois, P.; Russo, J.M. **Principles of the atmospheric pathway for invasive species applied to soybean rust**. BioScience, v.55, n.10, p.851-861, 2005.
- ISARD, S.A.; RUSSO, J.M.; ARIATTI, A. **The integrated aerobiology modeling system applied to the spread of soybean rust into the Ohio River valley during September 2006**. Aerobiologia, v.23, p.271-282, 2007.
- LI, X.; YANG, X.B.; MO, J.Y.; GUO, T.X. **Estimation of soybean rust uredospore terminal velocity, dry deposition, and the wet deposition associated with rainfall**. European Journal of Plant Pathology, v.123, n.4, p.377-386, 2009.
- MACHADO, L.G.P. **Malhas adaptativas em domínios definidos por fronteiras curvas**. 2008. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Computação e Matemática Aplicada) - Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- MEYER, M.; BURGIN, L.; HORT, M.C.; HODSON, P.D.; GILLIGAN, C.A. **Large-scale atmospheric dispersal simulations identify likely airborne incursion routes of wheat stem rust into Ethiopia**. Phytopathology, v.107, n.10, p.1175-1186, 2017.
- MINCHIO, C.A.; CANTERI, M.G.; FANTIN, L.H.; SILVA, M.A.A. **Epidemias de ferrugem asiática no Rio Grande do Sul explicadas pelo fenômeno ENOS e pela incidência da doença na entressafra**. Summa Phytopathologica, v.42, n.4, p.321-326, 2016.
- PAN, Z.; YANG, X.B.; PIVONIA, S.; XUE, L.; PASKEN, R. **Long-term prediction of soybean rust entry into the continental United States**. Plant Disease, v.90, n.7, p.840-846, 2006.
- SILVA, B.F.P.; FEDOROVA, N.; LEVIT, V.; PERESETSKY, A.; BRITO, B.M. **Sistemas sinóticos associados às precipitações intensas no estado de Alagoas**. Revista Brasileira de Meteorologia, v.26, n.3, p.323-338, 2011.

ESTUDO DA ARTE SOBRE A UTILIZAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL A PARTIR DA PRODUÇÃO DE ETANOL DA CANA-DE-AÇÚCAR

Data de aceite: 25/06/2020

Data de submissão: 06/05/2020

Raquel Santos da Silva

Universidade Federal da Paraíba,
João Pessoa - PB.

Danielle Christine Almeida Jaguaribe

Universidade Federal da Paraíba,
João Pessoa - PB.

Joelma Moraes Ferreira

Universidade Federal da Paraíba,
João Pessoa - PB

Este artigo apresenta um levantamento de informações sobre as diversas aplicações do óleo fúsel, tendo em vista o seu grande potencial de utilização, nos diversos campos da indústria, bem como a viabilidade da sua utilização, visando assim diminuir o seu descarte, minimizando os impactos ambientais, ao mesmo tempo que as perspectivas de seu reaproveitamento aumenta.

PALAVRAS-CHAVE: Indústria sucroalcooleira, resíduos, óleo fúsel, reaproveitamento.

STATE OF ART ON THE USE OF FUSEL OIL FROM THE PRODUCTION OF ETHANOL FROM SUGARCANE

ABSTRACT: From sugarcane, it maybe taken advantages of almost everything, among its by-products and residues, such as bagasse, vinasse, or fusel oil, more popularly known as sugarcane oil. The fusel oil consists of a mixture of superior oils obtained from the various stages of purification of ethanol and cachaça, raising 2.5 L of fusel oil, for every 1000 L of ethanol produced. This oil has aroused much interest for the industry in general, such as the cosmetics, lubricants and herbicides industry. In addition, several studies have been conducted to prove the medicinal effect of sugarcane oil, based on its composition, specially for the treatment of muscle and rheumatic pain. This article presents

RESUMO: Da cana de açúcar, pode-se aproveitar quase tudo, dentre seus subprodutos e resíduos, a exemplo do bagaço, da vinhaça, ou do óleo fúsel, mais popularmente conhecido, como óleo de cana-de-açúcar. O óleo fúsel é constituído por uma mistura de álcoois superiores obtidas nas várias etapas de purificação do etanol e da cachaça, obtendo-se 2,5 L de óleo fúsel, para cada 1000 L de etanol produzidos. Esse óleo tem despertado muito interesse para a indústria de uma forma geral, a exemplo da indústria de cosméticos, lubrificantes e herbicidas. Além disso, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido de comprovar o efeito medicinal do óleo de cana-de-açúcar com base na sua composição, para o tratamento das dores musculares e reumáticas.

an overview on the various applications of fusel oil, regarding its great potential for use, in the various fields of industry, as well as the feasibility of its use, thus aiming to reduce its disposal and minimizing environmental impacts, while the prospects for its reuse increases.

KEYWORDS: Sugarcane mill, fusel oil, recycle, residues, reuse.

1 | INTRODUÇÃO

Uma das principais espécies para a fabricação de açúcar e etanol, por ter colmos ricos em sacarose, é a cana-de-açúcar do grupo de plantas perenes altas, do gênero *Saccharum*, tribo Andropogoneae, oriunda das regiões tropicais do sul da Ásia e da Melanésia. Normalmente essa espécie possui altura entre dois a seis metros.

A região Nordeste brasileira é uma das grandes produtoras de cana-de-açúcar. A indústria sucroalcooleira é muito rica, pois, aproveita praticamente tudo da planta. No processamento da cana-de-açúcar, obtém-se produtos como a cachaça, o açúcar, o etanol, a rapadura, o melaço, já os subprodutos podemos citar, a vinhaça, o bagaço, plástico biodegradável, óleo fúsel e etc.

O etanol (álcool) figura entre as principais fontes de energia de biomassa gerada em nosso país, sendo também o principal biocombustível utilizado no mundo (BASTOS, 2007). O etanol é produzido através da planta cana-de-açúcar, que é submetida ao processo de cultivo, colheita da planta, transporte até as usinas, extração do caldo, tratamento do caldo, preparação do mosto com adição de produtos (químicos, mel, xarope e água), fermentação do caldo com leveduras e aditivos, separação do vinho, e destilação para a produção de álcool.

Sempre que o açúcar contido em um substrato é fermentado em condições satisfatórias a mistura conterá, além de etanol, quantidades consideráveis de outras substâncias variadas entre estas pode-se encontrar o óleo fúsel, que surgem do metabolismo celular. O óleo fúsel é retirado para evitar perdas no processo do etanol hidratado através da flegma, ou seja, com retirada desse óleo durante o processo de retificação do etanol hidratado, o produto final se torna pronto para comercialização, conforme as especificações que regem esse produto (PATIL et al., 2002).

Para países produtores e exportadores de açúcar de cana como Brasil e Cuba é de elevada importância o aproveitamento dos subprodutos como o óleo fúsel.

Deste modo o presente estudo apresenta um levantamento bibliográfico a respeito do óleo fúsel e de suas diversas aplicações.

2 | ÓLEO FÚSEL

A princípio o termo *fusel oil* se referia às frações inferiores, ou ruins, porém depois esse termo começou a ser utilizado para designar uma mistura de álcoois superiores, obtida nas várias etapas de purificação do álcool etílico e da cachaça. É um líquido de coloração

amarelada, contendo aproximadamente 60% em peso de álcool, e faixa de destilação entre 120 e 140°C (PATIL, 2002).

O óleo fúsel é um resíduo gerado nas usinas de etanol e apresenta em sua composição alcoóis superiores, sendo o álcool isoamílico o composto majoritário. A produção do óleo fúsel ocorre a partir de reações de degradação de aminoácidos durante a fermentação das leveduras.

A produção de álcool em uma usina de porte médio pode alcançar 1,5 milhões de litros por dia sendo que a proporção média de óleo fúsel é estimada em 2,5 litros para cada 1000 litros de álcool produzido (PEREZ et al., 2001).

Para países produtores e exportadores de açúcar de cana como Brasil, o óleo fúsel ainda não é devidamente aproveitado, sendo vendido para indústrias químicas a um baixo valor comercial ou descartado causando impactos ambientais (YILMAZTEKIN et al., 2009). O restante é queimado para produção de energia nas destilarias, trazendo baixos benefícios econômicos para as usinas (OLIVEIRA, 2017).

A quantidade de óleo fúsel aumenta com tempos de fermentação mais longos. No caso de melaços de cana, alcança um valor máximo e permanece constante depois disso.

A composição do óleo fúsel varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação sendo descrito como um líquido oleoso de odor desagradável.

De acordo com PATIL (2002), há alguns fatores que influenciam a formação do óleo fúsel durante o processo fermentativo para a produção do etanol:

- Fermentação com baixo teor de nitrogênio produz um volume maior de óleo fúsel;
- Após longos períodos de fermentação, a quantidade de óleo fúsel aumenta. Por outro lado, na fermentação do caldo da cana-de-açúcar, após chegar seu limite máximo fermentativo, a quantidade de óleo fúsel produzida se mantém constante.
- Devido há um tempo prolongando entre a fermentação e a destilação, o volume de álcoois superiores formados aumenta;

Como pode-se observar, inúmeros fatores contribuem para a formação do óleo fúsel no processo de fermentação do caldo da cana-de-açúcar, contudo, óleo fúsel só é extraído quando o vinho vai para a destilaria, onde acontece o processo de destilação.

3 | LAVAGEM DO ÓLEO FÚSEL

Quando o óleo fúsel é removido da coluna de retificação durante o processo de produção do álcool, há etanol em sua composição, que deve ser retirado para agregar mais valor comercial a esse subproduto, pois as empresas de tintas, alimentos, ou vernizes, que compram esse resíduo, não têm interesse no etanol, e sim no álcool isoamílico, que é um dos componentes majoritários.

O óleo fúsel ao ser retirado da coluna de retificação do etanol hidratado é colocado

em decantador, para ser lavado com água em contracorrente. O óleo fúsel entra na lateral do decantador e a água entra por cima do decantador. Durante esse processo ocorre o desenvolvimento de uma mistura heterogênea, dividida em duas fases, essa divisão acontece devido os componentes do óleo fúsel não se misturarem com a água, ou seja, eles tem baixa miscibilidade em relação com a água, o que proporciona a extração do etanol diluído em água na parte inferior do decantador, enquanto o óleo fúsel purificado é coletado na lateral do decantador, como representado na Figura 1 (FERREIRA, 2012).

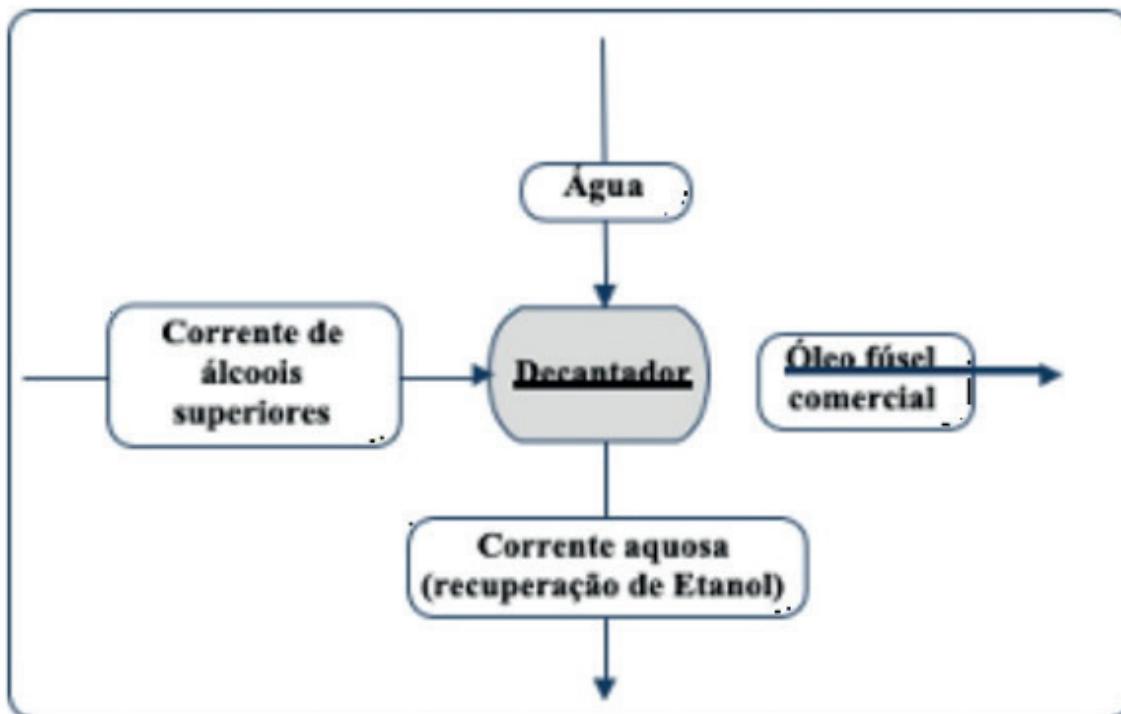


Figura 1. Decantador onde ocorre a lavagem do óleo fúsel.

Fonte: FERREIRA (2012)

4 | RENDIMENTO DO ÓLEO FÚSEL

Segundo Patil (2002), o rendimento do óleo fúsel depende do tipo e qualidade do substrato utilizado, das substâncias nitrogenadas presentes, do tempo de fermentação, destilação, ou seja, para cada tipo de matéria prima existe uma quantidade de óleo fúsel produzida, pois, o volume a ser produzido depende da qualidade de cada substrato, o período fermentativo, a forma com que esse material é conduzido do plantio até a colheita, e dos nutrientes que o compõem. Pode-se observar, de acordo com a Tabela 1, o rendimento do óleo fúsel, onde a cada 100 litros de etanol produzidos, gera-se entre 0,5 a 1,1 litros de óleo fúsel, sendo que o maior rendimento apresentado foi a partir da fermentação do mosto de batata.

Substrato	Rendimento (% v/v) de óleo fúsel produzido
Melaço de cana	0,1 a 0,5
Caldo de cana evaporado	0,1 a 0,2
Malte de milho	0,25 a 0,3
Milho	0,4 a 0,5
Trigo	0,2 a 0,3
Batatas	0,5 a 1,1

Tabela 1. Rendimento de óleo fúsel a partir de diferentes substratos. Fonte: Patil (2002).

5 | PREÇO DE VENDA DO ÓLEO FÚSEL

Segundo as análises de ALMAZAN (1998), a destilação para isolar alguns componentes do óleo fúsel, como álcool isoamílico, o álcool amílico, e o n-butanol, tem constatado benefício financeiro, devido à matéria-prima ter um valor barato.

O preço do óleo fúsel é avaliado pela quantidade de álcool isoamílico presente, e pelo valor comercial que é vendido o álcool anidro, que fica por volta de 70% do valor comercializado (LOPES et al., 2004).

Segundo dados do SINDALCOOL-PB (Sindicato das Indústrias Sucroalcooleira do estado da Paraíba), referente à safra de 2017/2018, o valor estipulado do etanol anidro para o mercado interno, foi de aproximadamente R\$ 2,0899 por metro cúbico, conforme é apresentado na Tabela 2.

Data	R\$
27/01/2016	2,2984
26/02/2016	2,4245
24/03/2016	2,342
27/04/2016	2,2043
27/05/2016	1,8273
27/06/2016	2,0845
27/07/2016	2,1082
26/08/2016	2,0346
27/09/2016	1,8972
27/10/2016	2,0056
25/11/2016	2,1783
27/12/2016	2,1076
27/01/2017	2,1068
23/02/2017	2,0819
27/03/2017	1,9906
27/04/2017	1,9446
26/05/2017	1,8633
25/08/2017	1,7876
27/09/2017	1,8238
27/10/2017	1,8179
27/11/2017	1,6883

27/12/2017	1,8068
26/01/2018	1,9901
27/02/2018	2,0899

Tabela 2. Índice do preço do etanol anidro da Paraíba para o mercado interno, de jan./2016 a fev./2018 (R\$ por m3).

Fonte: CEPEA/ESALQ (2017/218) (adaptada pela autora).

6 | APLICAÇÕES INDUSTRIAS DO ÓLEO FÚSEL

A crescente demanda de reutilizar os resíduos provenientes dos processos sucroalcooleiros faz com que minimize a degradação dos recursos naturais. No setor sucroalcooleiro pode-se retirar o óleo fúsel da coluna de retificação do etanol hidratado e recuperar o álcool isoamílico, o álcool isobutílico, dentre outros componentes, com a finalidade de obter novos produtos, beneficiando a empresa e o meio ambiente.

O álcool isoamílico tem uma vasta serventia em distintas tipos de indústrias. É utilizado como solvente para compor a preparação de sabores de frutas sintéticas, como, a de damasco, banana, malte, laranja, ameixa e bebidas, como no caso a do whisky, fazendo com que os sabores dos alimentos produzidos fiquem idênticos aos naturais e mais atrativos para os consumidores. Também usado para a produção de óleo de banana sintético. Tem a função de aromatizante em alimentos. É um dos componentes para averiguar a quantidade de gordura presente no leite e nos produtos lácteos (CHEMOXY, 2020).

Além das aplicações na indústria alimentícia que foram citadas, a fração de óleo fúsel, álcool isoamílico, também tem papel importante na área farmacêutica. Normalmente é pensado que remédios são feitos apenas de matéria-prima oriunda diretamente da natureza, mas as pesquisas em torno de resíduos aumentaram e avançaram com o passar do tempo, tornando-o esses resíduos em material de valor significativo para diversos produtos, como no caso, produtos farmacêuticos. Nas preparações farmacêuticas, o álcool isoamílico é matéria-prima inicial para a fabricação de produtos como, por exemplo, Barbamil, Validol, Corvadol e nitrito de amila. Por outro lado, o efeito fito terapêutico do óleo de cana de açúcar vem sendo estudado, avaliando-se o seu potencial como analgésico nas dores de coluna, articulações, para o tratamento da osteoporose e artrite. (CHEMOXY, 2020).

O álcool isoamílico é um poderoso solvente, atua em uma imensa gama de aplicações industriais, tais como, solvente de hidrocarbonetos e cetonas de baixo peso molecular, e ao ser aquecido até uma certa temperatura quente, a cera de parafina torna-se solúvel nesse produto.

Na indústria de tintas de impressão, vernizes e gomas, o álcool isoamílico é empregado como diluente, com a finalidade de preparar essas substâncias para seu devido fim, e ser utilizados nas mais diversas formas que forem concedidas, logo estes são solúveis em álcool (CHEMOXY, 2020).

Na busca por novas fontes alternativas e renováveis, o óleo fúsel se torna também

matéria-prima indispensável para a produção de biodiesel, em conjunto com outros insumos (PEREIRA, 2011). Além do montante de óleo fúsel produzido, outro fator importante para utilização desse resíduo na produção do biodiesel, é a substituição do metanol, pois esse tipo de álcool é bastante tóxico, e se for usado de forma inadequada, sem tomar as devidas precauções no seu manuseio, causa até morte (RAMOS et al., 2006).

O óleo fúsel pode ainda ser usado para produzir o biodiesel, não alterando a funcionalidade dos motores de automóveis, ou máquina que possa vir usar esse tipo de biodiesel (LONGHI, 2004).

Apesar das indústrias de combustíveis, perfumaria, cosmético e alimentícia, serem os setores usuais de reaproveitamento do óleo fúsel, também há a possibilidade de sua utilização na indústria de herbicidas, podendo ser utilizado puro, ou em misturas. De acordo com AZANIA (2007) foi apenas a partir dos anos 2000, ao testar diversos subprodutos da indústria sucroalcooleira, e nos seus impactos na fertilidade do solo e na erradicação de “plantas daninhas”, que foi verificado o potencial dissecante de planta, após a aplicação do óleo fúsel. Além do mais, o óleo fúsel é de fácil mistura em outros produtos como álcool, cloro e éter, facilitando a sua diluição e homogeneização na calda de pulverização, para fins de aplicação agrícola. Não obstante, estudos também têm sido conduzidos no sentido de investigar a ação sinergética da mistura do óleo fúsel e herbicidas comerciais, possibilitando a redução nas doses usualmente recomendadas e consequentemente, o custo final. Ainda há muito a ser investigado a respeito do óleo fúsel na indústria de herbicidas, pois o produto deve apresentar riscos mínimos de contaminação ambiental, além de oferecer baixa toxicidade ao homem e aos animais.

7 | POTENCIAIS PERIGOS DO ÓLEO FÚSEL PARA A SAÚDE DO HOMEM

O descarte indiscriminado do óleo fúsel pode acarretar danos à saúde. A exposição constante a esse produto pode causar danos ao aparelho respiratório, renal, além de distúrbios neurológicos.

A ingestão pode causar desconforto abdominal, náusea, vômito e diarréia. Dor de cabeça, tontura e sonolência podem ocorrer. Aspiração para os pulmões pode ocorrer durante a ingestão ou vomito, resultando em danos.

A inalação pode causar irritação no trato respiratório, causando desconforto nasal com dor no tórax, tosse, dor de cabeça, náusea, vomito, tontura, sonolência. Exposição prolongada a altas concentrações do vapor pode resultar na inalação de quantidades perigosas do produto.

Contato rápido com a pele pode causar irritação leve com coceira e rubor local. Contato prolongado pode causar irritação severa com desconforto e dor, vermelhidão local, inchaço e possível destruição do tecido.

Contato com os olhos causa irritação severa, acompanhada de desconforto e dor, excessivo piscar e dilaceramento, marcado por vermelhidão excessiva, inchaço da conjuntiva

e queimadura química da córnea. Vapores ou aerossóis também são irritantes, causando desconforto e dor, excessivo piscar e dilaceramento, com excessiva vermelhidão.

8 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme a literatura estudada, o óleo fúsel é um resíduo da indústria sucroalcooleira formado por álcoois entre eles o álcool isoamílico seu maior componente, que tem valores muito significantes para o setor industrial.

O reaproveitamento do óleo fúsel, pode ser de grande interesse lucrativo e socioambiental, uma vez que pode ser empregado na indústria de alimentos, cosméticos, biodiesel, e também como solvente para tintas e vernizes além de inibidor de plantas daninhas na agricultura. A implantação da utilização desse resíduo da indústria sucroalcooleira, por parte das indústrias, requer um investimento reduzido e tecnologias simplificadas, gerando empregos e benefícios ambientais.

Verificou-se também, que apesar de suas inúmeras vantagens e aplicações que podem ser agregadas a esse resíduo, seu manuseio requer cuidados, pois o uso e descarte indiscriminado acarreta danos à saúde.

REFERÊNCIAS

ALVARENGA, B.M.; SOARES, M.A. **Potencialidade de produção de biodiesel por óleos e gorduras resíduais na cidade de Itabira-MG**. Rev. Ceres vol.57 no.6 Viçosa Nov./Dec. 2010.

ALMAZAN, O.; GONZALEZ, L.; GALVEZ, L. **The sugar cane, its by-products and coproducts**. Réduit, Food and Agricultural Research Council. 1998. p.13-25.

AZANIA, A. A. P. M. **Potencialidade herbicídica do óleo fúsel**. 2007. VI, 87 f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, p. ,2007. Disponível em: < <https://hdl.handle.net/11449/105191>>

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Agência EMBRAPA de informação tecnológica.[**Transesterificação**]. Disponível em<<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldrui.html>>. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

BASTOS, V. **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2007.38 p.

CHEMOXY. **Isoamyl Alcohol**. Disponível em<<http://www.chemoxy.com/productsand-applications/products/isoamyl-alcohol/>>, acesso em: 30 de abril de 2020.

FERREIRA, M. C. **Estudo do processo de destilação de óleo fúsel**. Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, Campinas, p. 7-17, 2012.

LONGHI, C.; LOPES, D.; HIRAYAMA, T.; N., P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; **Estudo de Misturas Envolvendo Biodiesel, Óleo Fúsel, Óleo Diesel e Álcool Anidro: Levantamento de propriedades e aplicação em Motores de Combustão Interna**. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. v. 1.p. 1-7, 2004.

LOPES, D. O.; LONGHI, C.; HIRAYAMA, T.; ROSSI, L.F.S.; COSTA NETO, P.R. **Estudo de misturas**

envolvendo Biodiesel, óleo fúsel, óleo diesel e álcool anidro. Levantamento de propriedades e aplicação em motores de combustão interna. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada-CBTERMO. 2004.

OLIVEIRA, M. J. **Produção de álcool isoamílico integrada à produção de etanol hidratado: Otimização, integração energética e avaliação econômica do processo.** Dissertação de Mestrado. Unicamp, Campinas (SP), 2017.

PATIL, A. G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H. D. **Fusel oil: composition, removal and potential utilization.** International Sugar Journal, Pune, v. 104, n. 1238, p. 51-63, 2002.

PEREIRA, A. F. **Estudo da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa (MG), 2011.

PÉREZ, E.R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. **Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel.** Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 10-12, 2001.

RAMOS, L. P.; KRAHL J.; GERPEN, J.V.; KNOTHE G. **Manual de Biodiesel.** Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

SINDALCOOL-PB. Disponível em <https://sindalcool.com.br/wp-content/uploads/bsk-pdf-manager/2018-08-27_2.pdf>. Acesso em: 08 de agosto de 2019.

YILMAZTEKIN, M.; ERTEN, H.; CABAROGLU, T. **Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by Williopsis saturnus var. saturnus.** Food Chemistry, v. 112, n. 2, p. 290-294, 2009.

FORMAS ASSOCIATIVISTAS DA COMUNIDADE QUILOMBOLA NOSSA SENHORA DO LIVRAMENTO, IGARAPÉ-AÇU/PA

Data de aceite: 25/06/2020

Data de submissão: 15/05/2020

Jéssica Vasconcelos Ferreira

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Campus de Capanema,
Capanema – PA.

<http://lattes.cnpq.br/1995245844331316>

Raiana Rocha Pereira

Universidade Federal Rural da Amazônia, Instituto
de Ciências Agrárias,
Belém – PA.

<http://lattes.cnpq.br/3139130006625777>

Francisco Laurimar do Nascimento Andrade

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Campus de Capanema,
Capanema – PA.

<http://lattes.cnpq.br/4350104016021681>

Fabiana Mar dos Santos

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Campus de Capanema,
Capanema – PA.

<http://lattes.cnpq.br/2101306683534101>

Nayra Silva do Vale

Universidade Federal Rural da Amazônia, Instituto
de Ciências Agrárias,
Belém – PA.

<http://lattes.cnpq.br/5577978480883074>

Luiz Cláudio Moreira Melo Júnior

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Campus Capanema,
Capanema – PA.

<http://lattes.cnpq.br/3064385690292102>

Elei Teresinha Dias da Silva

Universidade Federal Rural da Amazônia,
Campus Capanema,
Capanema – PA.

<http://lattes.cnpq.br/5053815741357972>

RESUMO: Este trabalho apresenta um estudo das formas associativistas da comunidade de remanescentes quilombolas Nossa Senhora do Livramento, município de Igarapé-Açu, nordeste do estado do Pará. O objetivo do trabalho foi conhecer como se articula o associativismo na comunidade e suas repercussões no desenvolvimento comunitário. Como método de coleta de dados, foram utilizados roteiros de entrevistas, contendo questões relacionadas às instituições e organizações sociais locais, públicas ou privadas, nas quais os moradores tinham engajamento e participação social. Além disso, também havia perguntas sobre as formas de associação formal ou informal entre os habitantes da comunidade. Ao todo, foram aplicadas 40 entrevistas, no dia 16 de abril de 2016. Como resultados, constatou-se que a participação dos moradores em organizações sociais comunitárias ocorre de

forma significativa, principalmente no âmbito religioso. Os trabalhos desenvolvidos nas organizações sociais locais são de caráter religioso, recreativo, político e ambiental, sendo executados no âmbito de instituições sociais comunitárias como: escola, associação, clube de lazer e igrejas. Infere-se que os laços de parentesco e amizade são muito presentes na comunidade, sendo que o fator que mais contribui é a proximidade das residências e os vínculos sociais e familiares, cultivados e repassados entre as gerações. Entretanto, há forte anseio comunitário por um posto de saúde, por mais oportunidades de trabalho, pela ampliação da escola e das áreas de lazer na localidade.

PALAVRA-CHAVE: Associativismo, organização social, comunidades amazônicas.

ASSOCIATIVISTAS FORMS OF THE QUILOMBOLA COMMUNITY NOSSA SENHORA DO LIVRAMENTO, IGARAPÉ-AÇU/PA

ABSTRACT: This work presents a study of the associative forms of the community of quilombola remnants Nossa Senhora do Livramento, municipality of Igarapé-Açu, northeast of the state of Pará. The objective of the work was to understand how the associativism in the community is articulated and its repercussions on community development. As a method of data collection, interview scripts were used, containing questions related to local social institutions and organizations, public or private, in which residents had social engagement and participation. In addition, there were also questions about forms of formal or informal association between the inhabitants of the community. In all, 40 interviews were applied, on April 16, 2016. As a result, it was found that the participation of residents in community social organizations occurs significantly, especially in the religious sphere. The work developed in local social organizations is of a religious, recreational, political and environmental nature, being carried out within the scope of community social institutions such as: school, association, leisure club and churches. It is inferred that kinship and friendship ties are very present in the community, and the factor that most contributes is the proximity of homes and social and family ties, cultivated and passed on between generations. However, there is a strong community longing for a health post, for more work opportunities, for the expansion of the school and leisure areas in the locality.

KEYWORDS: Associativism, social organization, amazonian communities.

1 | INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta um estudo das formas associativistas da comunidade de remanescentes quilombolas Nossa Senhora do Livramento, situada na PA-242 que liga o município de Igarapé-Açu e Nova Timboteua no Nordeste do estado do Pará. A comunidade possui um território de 140,7070 hectares, onde residem, aproximadamente, 76 famílias (SOUZA, OLIVEIRA e SOUZA, 2014; PIMENTEL e NASCIMENTO, 2015).

Segundo os moradores, a comunidade do Livramento surgiu como refúgio dos escravos, vindos do Maranhão, sendo a mesma, fundada às margens do rio Maracanã, o qual os moradores denominam de rio Livramento (SOUZA, OLIVEIRA e SOUZA, 2014; PIMENTEL,

2016).

Após um longo processo, os moradores receberam o reconhecimento da ancestralidade dos povos afrodescendentes. A comunidade recebeu o título da propriedade da terra em 2010, através do Governo do Estado do Pará, pelo Instituto de Terras do Pará – ITERPA. No Art. 1º foi criado o Território Estadual Quilombola – TEQ de N. SRA do Livramento. Já no Art. 2º, foi assegurado o reconhecimento da condição quilombola da comunidade aos órgãos estaduais e federais competentes (PARÁ, 2010; PIMENTEL, 2016).

A comunidade possui um valor histórico e socioambiental grandioso, diante destes aspectos, verifica-se que a utilização da terra é direcionada para a agricultura familiar, principalmente com a pesca, o cultivo de mandioca, o beneficiamento da farinha, o cultivo de milho e feijão. Os moradores também participam da extração de junco (algo que é passado de gerações), que são vendidos em feixes para outros municípios (ARAÚJO, 2017; SOUZA, OLIVEIRA e SOUZA, 2014).

Ao realizar essas atividades, os agricultores familiares geram benefícios ao desenvolvimento local e contribuem nas soluções de problemas econômicos e sociais. O associativismo é considerado importante para o desenvolvimento da comunidade, pois não tem como objetivo principal estritamente a atividade econômica, e sim a defesa dos interesses de um grupo de pessoas, que descobriu na união um aliado para a solução para determinados problemas (CARDOSO, 2014; SOUSA e SOUZA, 2019).

De acordo com Putnam (2002) o associativismo é uma forma de combate à pobreza e possibilidade de melhora nas condições locais e de vida de um grupo de pessoas. O mesmo pode ser um plano libertador, além do mais, pode ajudar no combate da desigualdade social, estimular a democracia, solidariedade, cooperação e autonomia dos membros associados (KOHUT et al., 2010). Caracterizando-se como forma de autogestão dos meios de produção (SINGER e SOUZA, 2000).

A relevância desse estudo se justifica pelo fato da área ser homologada, desde o ano de 2010, como quilombola. Os seus moradores se autodeclaram como descendentes de escravos. Sendo assim, buscou-se entender quais as formas de associativismo existentes em uma comunidade na qual as marcas históricas do passado são presentes até hoje, e como esse associativismo se perpetua em um local no qual os remanescentes de quilombo se uniram durante anos, visando fugir do sistema escravocrata.

Deste modo, o objetivo do trabalho foi conhecer como se articula o associativismo na comunidade do Livramento e quais os vínculos das pessoas nas diversas organizações sociais comunitárias encarregadas de formalizar e concretizar o associativismo local.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Localizada entre os municípios de Igarapé-Açu e Nova Timboteua, Nordeste do Estado do Pará, a comunidade de remanescentes quilombolas Nossa Senhora do Livramento, tem as seguintes coordenadas geográficas: 01°09'43.45" de latitude sul e 47°28'07.11" de

longitude a oeste de Greenwich, está situada na PA-242 (FIGURA 1), entre a vila de São Luis e a agrovila Terreirão, ficando distante 22Km da sede municipal de Igarapé-Açu (DA SILVA, 2015).



Figura 1. Mapa da localização da Comunidade Nossa Senhora do Livramento. Fonte: Google Earth (2020). Nota: Marcações dos autores.

O trabalho foi realizado, inicialmente, por meio de entrevistas com os moradores da comunidade quilombola Nossa Senhora do Livramento. Como método de coleta de dados, foram utilizados roteiros de entrevistas, contendo questões relacionadas às instituições e organizações sociais locais, públicas ou privadas, nas quais os moradores tinham engajamento e participação social. Além disso, também havia perguntas sobre as formas de associação formal ou informal entre os habitantes da comunidade.

A abordagem aos moradores foi feita de forma aleatória e individual. Ao todo, foram aplicadas 40 entrevistas, realizadas no dia 16 de abril de 2016, abrangendo pessoas de diferentes gêneros e diversas faixas etárias. Após isso, os dados da pesquisa foram analisados e interpretados, enfatizando os principais pontos referentes ao associativismo local e suas repercussões no desenvolvimento comunitário.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A comunidade quilombola Nossa Senhora do Livramento apresenta moradores comprometidos com a história do lugar e detentores de vínculo afetivo com o ambiente. Ao

todo, 67,5% dos entrevistados afirmaram terem nascido no local, em contrapartida, 37,5% asseguram terem vindo de outros locais, nos quais se destacaram a cidade de Igarapé-Açu e a comunidade de São Luiz, próxima ao Livramento. Outros locais também foram citados como: Castanhal, Travessa do Norte, Capanema, Tacuateua, Salinas, Bragança, Belém e Ananindeua.

A significativa porcentagem de migrantes se fundamenta na busca por melhores e tranquilas condições de vida e pela proximidade com familiares. Corroborando Gonçalves e Otte (2019), quando afirmam que indivíduos deixam grandes centros em busca de melhores condições de vida no campo, onde encontram mais segurança, saúde, equilíbrio mental, socialização, emprego e melhores ganhos.

No âmbito educacional, a comunidade ainda carece de incentivos. Esse cenário tem se alterado devido ao reconhecimento da área como terra quilombola. Por ser recente este acontecimento, os direitos de todo cidadão comum, como o acesso ao ensino de qualidade, escrito na Constituição de 1988, foi antes negado aos moradores, influenciando, assim, no baixo nível de escolaridade dos entrevistados: 82,5% possuem nível fundamental incompleto; 7,5% possuem nível médio completo; 5% são analfabetos e 2,5% possuem ensino fundamental completo e ensino médio incompleto.

Molina (2019) ratifica a importância da criação de escolas no campo para a formação de homens e mulheres capacitados, em todos os sentidos: subjetivos, físicos e práticos. Entretanto, os direitos dos moradores, aos poucos, estão sendo conquistados, sendo a escola de Ensino Fundamental Menor Lauro Alves Ramos o primeiro serviço básico de uso público disponibilizado à população na localidade.

A manutenção familiar sedá, principalmente, pelo recebimento de bolsas governamentais: 37,5% dos entrevistados afirmaram receber algum tipo de bolsa. Em segundo lugar, aparecem a aposentadoria e a renda advinda da terra, ambas com 15,3%. Outras atividades abrangem 13,9% do total pesquisado, com destaque para a pesca artesanal. A renda obtida de salário possuía uma representatividade de 8,3%; já a pensão representava 6,9% e, por último, a ajuda externa e o comércio, ambos abrangendo 1,4%.

As bolsas oferecidas pelo governo são essenciais para a sobrevivência de muitas famílias de comunidades rurais. Queiroz, Soares e Tomas Neto (2018), em um estudo sobre comunidades na margem esquerda do baixo rio Solimões, no município de Iranduba, destacam a importância dos auxílios governamentais para a sobrevivência dos moradores destas comunidades, pois os mesmos ficam sem outra fonte de renda quando acometidos por fenômenos naturais como enchentes.

A participação dos moradores em organizações sociais comunitárias ocorre de forma significativa, principalmente no âmbito religioso, pois a maioria é frequentador assíduo das igrejas presentes no local, tanto a católica como a evangélica. A união cultural que a religião propicia, por meio do encontro religioso, é uma importante forma de exercer o associativismo no local.

O diagnóstico das organizações sociais e sua relação com os recursos naturais da comunidade do Livramento, caracteriza-se pela associação dos moradores, porém há falta

de união e interação entre os residentes, e também é carente de apoio dos habitantes para o fortalecimento do sistema local (PAIVA, 2018).

Conforme se observa na Tabela 1, a periodicidade mensal dos encontros é a mais ocorrente na comunidade (34,3%), devido à celebração de missa, que acontece mensalmente. Nos encontros religiosos, os moradores, frequentemente, fazem acordos, visando melhorar a capela ou seus arredores, exercendo, assim, atividades associativistas.

Organização social	Frequência do envolvimento (%)				
	Diária	Semanal	Mensal	Anual	Outro
Igreja	11,43	25,71	34,29	5,71	22,86
Clubes de lazer	16,00	36,00	20,00	16,00	12,00
Associação	-	3,85	46,15	11,54	38,46
Cooperativa	-	-	-	-	-
Escola	15,79	-	21,05	36,84	26,32
Sindicato	-	-	-	-	-

Tabela 1. Participação dos moradores da comunidade em organizações sociais comunitárias.

O clube de lazer, que é responsável pelo campo de futebol, desenvolve importante papel social, pois congrega bem-estar e envolvimento comunitário, não havendo uma diferenciação de gênero e/ou idade. Os encontros semanais (36%) possuem a maior frequência de participação, além disso, os moradores que frequentam as atividades, regularmente, unem-se para conservar o local.

Outra importante participação é aquela que se dá no âmbito da Associação de Remanescentes Quilombolas Nossa Senhora do Livramento (ARQNSL), com frequência mensal de encontros (46,2%). Isso mostra a ligação e o comprometimento com a luta pelos direitos assegurados aos descendentes de quilombolas.

A frequência anual de envolvimento (36,8%) dos moradores com a escola se justifica pela participação nas reuniões e datas comemorativas. Desse modo, constata-se que a escola pouco exerce influência no que diz respeito ao associativismo, já que os encontros não tratam diretamente de propostas para melhorias na comunidade, necessitando de um maior engajamento da escola para com a população e vice-versa. Em contrapartida, evidenciou-se que não existe no local cooperativa e/ou sindicato, deixando de se explorar formas de associações potencialmente benéficas para a vida da comunidade.

As comunidades quilombolas são grupos caracterizados por difíceis condições socioeconômicas, carência de políticas públicas, falta de escolaridade, desemprego e desconhecimento dos seus direitos. Ainda há muitos obstáculos a serem ultrapassados, apesar das conquistas e lutas sociais e políticas já travadas por estas comunidades (NASCIMENTO, SILVA e BRANDÃO, 2016).

A relação que envolve laços de parentesco e amizade é muito presente na comunidade. De acordo com os moradores, o fator que mais contribui para o envolvimento familiar e/ou de vizinhança é a proximidade das residências e a ausência de áreas de lazer, o que fazem

desses encontros um importante momento de socialização. A Tabela 2 mostra a frequência de encontros, sobressaindo-se a presença diária, tanto para parentes, como para amigos e vizinhos, englobando, respectivamente, 46,2%, 37,9% e 72,7%, do total pesquisado.

Participação social	Frequência do encontro (%)				
	Diária	Semanal	Mensal	Anual	Outro
Parentes	46,15	25,64	12,82	5,13	10,26
Amigos	37,93	34,48	3,45	10,35	13,79
Vizinhos	72,73	12,12	3,03	10,35	12,12
Outros	-	-	-	-	-

Tabela 2. Envolvimento familiar e/ou de vizinhança dos moradores da comunidade do Livramento.

Quanto à permanência dos filhos na comunidade, as respostas foram quase que unâimes: 90% dos moradores relataram o desejo da continuidade dos filhos no local, afirmando ser este um ambiente tranquilo e sem violência. Por mais que muitos pais não vejam oportunidades financeiras na localidade, eles acreditam que o melhor para um filho é estar próximo dos pais, pois a ajuda mútua gerada pelos laços de parentesco é mais facilitada com a proximidade.

Segundo Mera, Scolari e Rosa (2018), devem-se adotar medidas para incentivar a permanência dos filhos no meio rural, como deixar que os filhos participem das decisões das propriedades, falar com os mesmos sobre a importância da continuidade dos trabalhos da agricultura, articular desde cedo sobre sucessão e, principalmente, a criação de políticas que promovam e assegurem a qualidade de vida no campo.

De acordo com os dados obtidos na pesquisa, fica evidente o anseio por um posto de saúde, por mais oportunidades de trabalho, pela ampliação da escola e das áreas de lazer na localidade, sendo a maior necessidade, na visão dos moradores, o posto de saúde (54,4%), como observado na Figura 2.

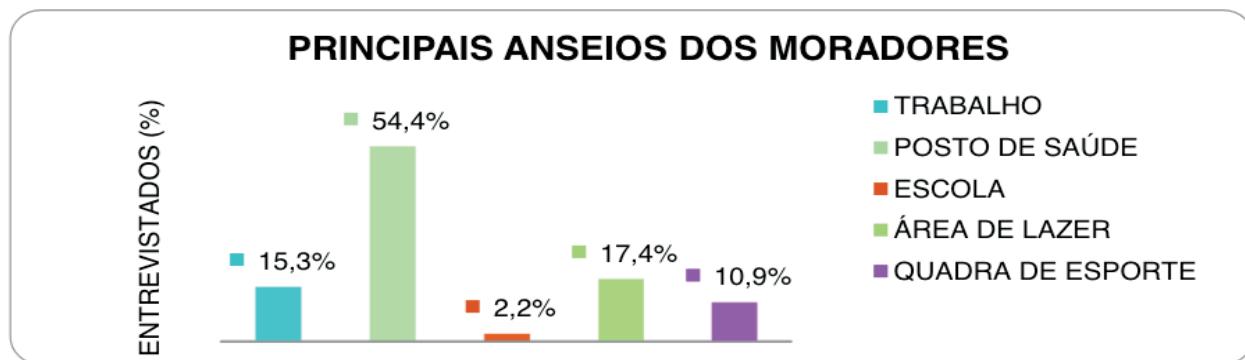


Figura 2. Principais anseios dos moradores da comunidade do Livramento.

Segundo os entrevistados, há muita dificuldade nos tratamentos de doenças, devido à distância em conseguir atendimento em outros locais próximos, como a sede municipal de Igarapé-Açu ou até mesmo cidades vizinhas, como Nova Timboteua. Mesmo se deslocando para as cidades, os moradores correm o risco de não serem atendidos, caso não cheguem

cedo ou marquem com antecedência.

Na comunidade do Livramento, os trabalhos desenvolvidos pelas organizações sociais são de caráter religioso, recreativo, político e ambiental, sendo executados em parceria com as seguintes organizações: escola, associação, clube de lazer e igrejas (Tabela 3). No quesito religioso, a Igreja Católica fortalece a cultura do lugar com a procissão do Círio e algumas festividades locais.

Na ação recreativa, tem-se com percentual maior de desenvolvimento o clube de lazer (79,3%), seguido da escola (64,1%) e as igrejas (8,9%). No âmbito da política, a associação de moradores apresentou forte atuação, com um percentual de 83,8%. A associação e a escola atuam no trabalho de incentivar o uso adequado do meio ambiente, com 10,3% e 6,5%, respectivamente.

Organização social	Atividades desenvolvidas (%)				
	Religiosa	Recreativa	Política	Meio Ambiente	Outras
Igreja	71,10	8,89	2,22	-	17,78
Clubes de lazer	-	79,31	-	-	20,69
Associação	-	-	83,87	6,45	9,68
Cooperativa	-	-	-	-	-
Escola	-	64,10	-	10,26	25,64
Sindicato	-	-	-	-	-

Tabela 3. Tipos de trabalhos desenvolvidos pelas organizações sociais da comunidade do Livramento.

Quanto às formas coletivas de trabalho na comunidade, 47,5% disseram que há esse tipo de trabalho entre os moradores (exemplo: limpezas feitas no campo de futebol e nos arredores do rio), enquanto que 52,5% afirmaram não existir trabalhos coletivos.

As instituições que realizam trabalhos em parceria com a comunidade são: Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado do Pará (EMATER), Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), Instituto de Terras do Pará (ITERPA) e o Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA). Em relação ao ITERPA e ao INCRA, os moradores relataram que a parceria já aconteceu, e hoje não é mais presente na comunidade. Essas parcerias se referiram ao cadastramento dos moradores como quilombolas e a demarcação da área que, posteriormente, foi homologada como pertencente a remanescente de quilombos. Em contrapartida, a parceria com a EMATER e a UFRA são de cunho agrícola, na qual são disponibilizadas ações e palestras envolvendo atividades como instalação de hortas, criação de peixes e avicultura.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comunidade quilombola Nossa Senhora do Livramento apresenta moradores comprometidos com a história do lugar e detentores de vínculo afetivo com o ambiente, onde

67,5% dos moradores nasceram na comunidade, 90% dos entrevistados relataram o desejo da continuidade dos filhos no local por ser este um ambiente tranquilo e sem violência. Os laços de parentesco e amizade são muito presentes na comunidade, sendo que o fator que mais contribui é a proximidade das residências e os vínculos sociais e familiares, cultivados e repassados entre as gerações.

No que se refere às organizações sociais, a maior participação da comunidade se dá na associação local, com frequência mensal. Os trabalhos desenvolvidos são de caráter religioso, recreativo, político e ambiental, sendo executados em parcerias com instituições sociais comunitárias como: escola, associação, clube de lazer e igrejas. Entretanto, há forte anseio comunitário por um posto de saúde, por mais oportunidades de trabalho, pela ampliação da escola e das áreas de lazer na localidade.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, L. G. N. **Abordagem sistêmica do uso de recursos naturais pela comunidade quilombola Nossa Senhora do Livramento, Igarapé-Açu-PA**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Capanema, 2017.
- CARDOSO, U. C. **Associação**. /Univaldo Coelho Cardoso, Vânia Lucia Nogueira Carneiro, Edna Rabêlo Quirino Rodrigues. Brasília: Sebrae, 2014.
- DA SILVA, C. G. **Inventário da Oferta Turística de Igarapé Açu**, SETUR. Apoio: Secretaria de Estado de Turismo do Pará. Faculdade Pan Amazônica – FAPAN. Igarapé-Açu, Pará, 2015.
- DE QUEIROZ, M. S.; SOARES, A. P. A.; TOMAZ NETO, A. G. **Comunidades rurais ribeirinhas e as águas do rio Solimões no município de Iranduba-Amazonas**. Revista Brasileira de Meio Ambiente, v. 4, n. 1, p 108-119, 2018.
- GONÇALVES, A. L.; OTTE, H. **O êxodo rural e urbano por uma visão da inovação tecnológica**. e-Revista LOGO, v. 8, n. 3, p. 23-42, 2019.
- KOHUT, T. N.; ANTONELI, H. L.; MACOHON, E. R.; KLOSOWSKI, A. L. M. **Associativismo Apícola no Município de Prudentópolis: uma experiência de Economia Solidária**. In: 3º Salão de Extensão e Cultura da UNICENTRO. Anais. Brasília: Unicentro, 2010.
- MERA, C. M. P.; SCOLARI, T.; ROSA, E. F. **Estratégias Econômicas e Sociais que poderão incentivar a permanência dos jovens no meio rural**. Revista GEDECON-Gestão e Desenvolvimento em Contexto, v. 6, n. 1, p. 23-37, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.33053/gedecon.v6i1.5503>
- MOLINA, R. S. **História da Educação Agrícola no Brasil: educação do campo versus educação ruralista**. Revista de Educação PUC-Campinas, v. 24, n. 3, p. 463-476, 2019. DOI: <https://doi.org/10.24220/2318-0870v24n3a4394>
- NASCIMENTO, E. A.; SILVA, A. F. A.; BRANDÃO, V. B. G. **Inserção Social do Trabalho: um estudo acerca dos remanescentes quilombolas da comunidade boa sorte da cidade de Verdelândia-Minas Gerais**. Humanidades, v. 5, n. 2, p 32-47, 2016.
- PAIVA, T. C. **História ambiental da Comunidade Quilombola Nossa Senhora do Livramento, município de Igarapé-Açu, Nordeste Paraense, Amazônia Oriental**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Agronomia) - Universidade Federal Rural da Amazônia, 2018.

PARÁ. Portaria Nº 01317, de 11 de junho de 2010. Secretaria de Estado de Agricultura Instituto de Terras do PARÁ - ITEPA (Diário Oficial nº 31689 de 17/06/2010). Belém: ITEPA, 2010.

PIMENTEL, M. A. S. Comunidade Tradicional e o uso (IN) Sustentável dos Recursos Naturais no Nordeste do Estado do Pará-Brasil. Contribuciones a las Ciencias Sociales. v. 1, p. 1-10, 2016.

PIMENTEL. M. A. S.; NASCIMENTO, J.S. Identificação e sistematização do conhecimento tradicional relacionado aos recursos naturais na Área de Remanescentes Quilombolas de Nossa Senhora do Livramento, Igarapé-Açu – Pará. Relatório Técnico – Científico. Programa institucional de bolsas de iniciação científica – PIBIC: CNPq. 2015.

PUTNAM, R. D. Comunidade e democracia: a experiência da Itália moderna. 3. ed. Rio de Janeiro: Ed. FGV, 2002.

SINGER, P.; SOUZA, A. R. de. A economia solidária no Brasil. São Paulo: Contexto, 2000.

SOUSA, J. R.; SOUZA, D. S. R. Relação do Empreendedorismo com o Associativismo: Um Estudo Acerca do Perfil dos Associados, Ações e Diferenciais Competitivos em uma Associação de Apicultores no Estado do Piauí. Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo, v. 4, p. 157-185, 2019.

SOUZA, E. F. S.; OLIVEIRA, F. A. A.; SOUZA, A. S. Reflexos da expansão do agronegócio nas comunidades camponesas: o caso de Igarapé-Açu-PA. In: XIX Seminário de Pesquisa do CCSE/UFRN. Anais. Natal, 2014.

ESTUDO DO EFEITO MEMÓRIA E FOTOLUMINESCÊNCIA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL)

Data de aceite: 25/06/2020

Data de submissão: 03/04/2020

Alexandre Candido Teixeira

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/1374124957941168>

Alysson Ferreira Moraes

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/7989281383305570>

Ivan Guide Nunes da Silva

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/1944243261568502>

Danilo Mustafa

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP

<http://lattes.cnpq.br/1345069009459056>

RESUMO: Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe de materiais com composição química bastante flexível. Eles são formados por camadas bidimensionais de hidróxidos metálicos intercaladas por moléculas aniónica e tanto os cátions metálicos quanto estes ânions podem ser alterados a fim de

modificar as propriedades físicas e químicas destes materiais. Por exemplo, cátions terras raras podem ser incluídos na estrutura juntamente com moléculas sensibilizadoras aniónicas, produzindo HDLs luminescentes. O efeito memória dos HDLs consiste em restaurar sua estrutura através da reidratação do material após um tratamento térmico a uma temperatura não excessivamente elevada. Durante a reidratação desses materiais, novas espécies aniónicas podem ser intercaladas, funcionalizando os HDLs. Este estudo explora o efeito memória como uma rota para produzir HDLs luminescentes intercalados com o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (BTC), um fotossensibilizador aniónico capaz de transferir energia para o íon Eu³⁺. HDLs contendo Eu³⁺ foram sintetizados pelo método da hidrólise controlada de Zn²⁺, Al³⁺ e Eu³⁺ em uma solução alcalina contendo o ânion nitrato (NO₃⁻). Após o tratamento térmico dos cristais resultantes, esse material se transformou em uma solução sólida de ZnO cristalina contendo Al e Eu. Esses óxidos foram então submetidos a um processo de hidratação em uma solução aquosa rica em BTC. Esse processo não somente resultou na recuperação da fase lamelar, como também na intercalação da molécula de BTC.

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxido duplo lamelar; efeito memória; terras raras; troca iônica; ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico.

STUDY OF THE MEMORY EFFECT AND PHOTOLUMINESCENCE IN LAYERED DOUBLE HIDROXIDE (LDH)

ABSTRACT: Layered double hydroxides (HDL) are a class of materials with a very flexible chemical composition. They are formed by two-dimensional layers of metal hydroxides interspersed by anionic molecules where both the metal cations and these anions can be altered in order to modify the physical and chemical properties of the HDLs. For instance, rare earth cations can be included in the structure together with anionic sensitizing molecules, producing luminescent HDLs. The memory effect of HDLs concerns the restoration of the HDL structure by rehydrating the material after a heat treatment at a temperature that is not excessively high. During the rehydration of these calcination products, new anionic species can be intercalated, making HDLs functional. This study explores the memory effect as a route to produce luminescent HDLs interspersed with benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC), an anionic photosensitizer capable of transferring energy to the Eu³⁺ ion. HDLs containing Eu³⁺ were synthesized by the method of controlled hydrolysis of Zn²⁺, Al³⁺ and Eu³⁺ in an alkaline solution containing the nitrate anion (NO₃⁻). With the heat treatment of the resulting crystals, these materials transform into a solid solution of crystalline ZnO containing Al and Eu. This oxidic phase was then subjected to a hydration process in a BTC-rich aqueous solution. This process not only resulted in the recovery of the lamellar phase, but also in the intercalation of the BTC molecule.

KEYWORDS: Layered double hydroxide; memory effect; rare earth; ion exchange; benzene-1,3,5-tricarboxylic acid.

1 | INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniónicas, são materiais formados por camadas de hidróxidos metálicos (Figura 1, metais M^{II} e M^{III}, di e trivalentes, respectivamente) intercaladas por ânions, em sua maioria lábeis e que, por isso, podem ser trocados em processos conhecidos como processos de troca iônica (GOH; LIM; DONG, 2008). Para a formação dos HDLs, camadas positivamente carregadas de hidróxidos e com fórmula química geral $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}$ tem suas cargas compensadas pelo posicionamento de ânions em sua superfície, nas proximidades dos cátions trivalentes. Em um processo de automontagem, a alternância entre ânions (Aⁿ⁻) e camadas metálicas forma materiais de fórmula química geral $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, como, por exemplo, o mineral natural hidrotalcita, no qual M^{II} = Mg²⁺, M^{III} = Al³⁺ e An⁻ = CO₃²⁻. HDLs sintéticos com diferentes composições também podem ser fabricados com, por exemplo, M^{II} = Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ e/ou Fe²⁺; M^{III} = Al³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺ e/ou Ni³⁺; e An⁻ = NO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻, Cl⁻ e/ou SO₄²⁻ (CONSTANTINO; PINNAVAIA, 1995; CREPALDI; VALIM, 1998; CUNHA et al., 2010).

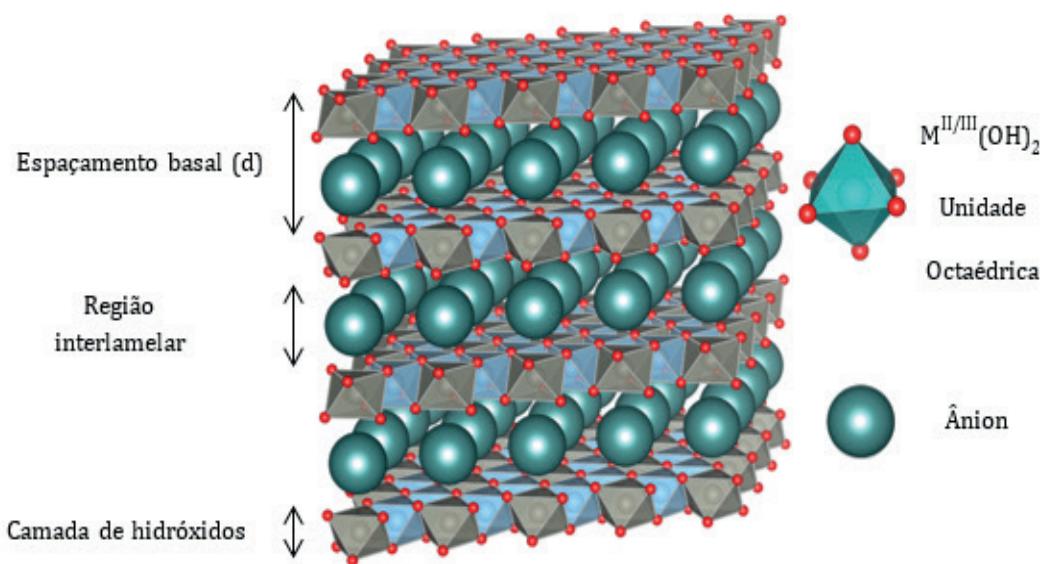


Figura 1. Hidróxidos Duplos Lamelares: nas camadas de hidróxidos, cátions coordenados com grupos hidroxila compõem as unidades básicas octaédricas; ânions e água estão presentes na região interlamelar.

Devido a possibilidade de modificação da composição química dos HDLs, suas propriedades físicas e químicas podem ser racionalmente alteradas, fazendo com que estes materiais possam ser utilizados como catalisadores em reações de hidrogenação e polimerização, estabilizadores de polímeros, antiácidos, liberadores de fármacos de maneira controlada e também como adsorventes na remoção de poluentes (CUNHA et al., 2010; EVANS; DUAN, 2006; FAN et al., 2014; GOMES SILVA et al., 2009; KOHAJDOVÁ et al., 2010; KUBO et al., 2013; LIU et al., 2008; LV et al., 2008; ROCHA et al., 2016; TEIXEIRA et al., 2014) Zn/Ce, and Zn/Cr layered double hydroxides (LDH).

A introdução de elementos terras raras trivalentes ($TR^{3+} = La^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}$, dentre outros) em HDLs resulta na produção de materiais com propriedades luminescentes (GUNAWAN; XU, 2009; KAMEDA; SHIMMYO; YOSHIOKA, 2014). Enquanto os cátions TR^{3+} podem ser incorporados nas camadas de hidróxidos, sensibilizadores aniónicos podem ser inseridos no meio interlamelar, promovendo a neutralidade de cargas no material e permitindo a transferência eficiente de energia do sensibilizador para o ativador luminescente, o que melhora as propriedades luminescentes dos HDLs contendo íons terras raras. Esse fenômeno de absorção luminosa, com a subsequente transferência de energia é conhecido como *efeito antena* (GUNAWAN; XU, 2009). A preparação de HDLs contendo íons terras raras pode ser realizada diretamente a partir do método de coprecipitação, enquanto que a intercalação da molécula sensibilizadora pode ser realizada tanto por coprecipitação quanto por troca iônica ou utilizando-se do efeito memória dos HDLs.

O efeito memória consiste na capacidade de regeneração da estrutura lamelar de HDLs tratados termicamente. A regeneração ocorre com a reidratação em solução aquosa do material calcinado. Controlando a temperatura do tratamento térmico é possível converter a estrutura dos HDLs em uma fase metálica mista intermediaria de oxihidróxidos que, ao ser hidratada, pode recuperar a estrutura lamelar do HDL. Além disso, diferentes ânions podem

ser previamente dissolvidos na solução de hidratação de modo a serem intercalados no material, balanceando as cargas positivas das camadas restruturadas (RIVES, 2002). Para que tal efeito aconteça é indispensável um estudo detalhado da curva termogravimétrica do material estudado, já que o tratamento térmico a temperaturas excessivamente elevadas pode impedir a restruturação do material quando fases estáveis do tipo espinélio são formadas durante a calcinação (RIVES, 2002). Para a síntese de HDLs com propriedades luminescentes empregando o efeito memória, o efeito antena pode ser conseguido dissolvendo-se a molécula sensibilizadora na solução de hidratação.

Os elementos terras raras constituem um subgrupo da coluna 3 da tabela periódica formado pelo Escândio, o Ítrio e a família dos Lantanídeos, sendo os primeiros a possuírem seus orbitais d semipreenchidos. Por exemplo, o Escândio (Sc) possui um elétron no orbital 3d, o Ítrio (Y) possui um elétron no orbital 4d, o Lantânio (La). A partir do Lantânio, primeiramente os orbitais internos 4f de menor energia devem ser preenchidos. Como a subcamada f tem sete orbitais com capacidade para dois elétrons cada um (elétrons com spin up e spin down), são necessários 14 elementos antes que os orbitais 5d começem a ser ocupados. As transições 4f-4f dos íons terras raras são proibidas pela regra da paridade de Laporte e, por isso, apresentam coeficientes de absorvividade molar baixos ($\sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). No entanto, a inserção desses elementos em uma matriz altamente absorvedora ou sua proximidade com alguns ligantes orgânicos em compostos de coordenação (agindo como uma “antena”), pode aumentar seu rendimento quântico de emissão devido a absorção de energia e a consequente transferência eficiente para os íons. No caso específico dos HDLs contendo terras raras nas suas camadas de hidróxidos, moléculas sensibilizadoras aniónicas podem ser intercaladas nesses materiais, estando localizadas nas proximidades dos íons terras raras, propiciando assim uma transferência de energia intermolecular eficiente entre eles através do efeito antena (Figura 2).

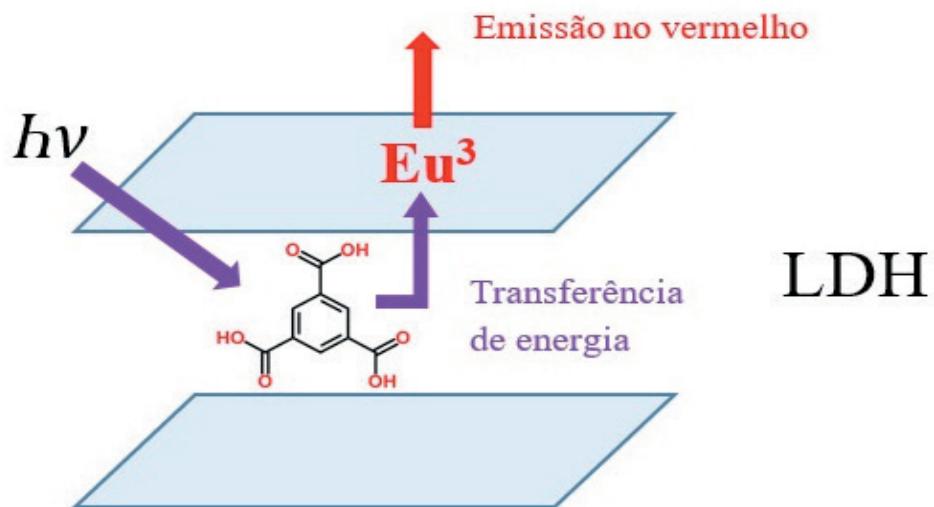


Figura 2. Ilustração do processo de absorção e transferência de energia intermolecular em sistemas LDH contendo Eu³⁺ em sua camada e o fotossensibilizador ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) intercalado.

Como um exemplo de HDL luminescente que se utiliza do efeito antena, a molécula 4-bifenilacetato foi intercalada em HDLs de Mg^{2+} , Al^{3+} e Tb^{3+} , podendo transferir energia para os níveis eletrônicos do Tb^{3+} , produzindo materiais de rendimento quântico $\Phi = 14 - 22\%$ (GUNAWAN; XU, 2009). Por outro lado, quando o efeito antena não é aproveitado, rendimentos quânticos bastante inferiores são obtidos, com $\Phi = 0.2 - 4\%$ (GUNAWAN; XU, 2009; MUSUMECI *et al.*, 2010). Como uma alternativa à inserção dos terras raras nas camadas de hidróxidos, complexos luminescentes, como por exemplo Tb^{3+} -picolinato, podem ser intercalados nos HDLs, uma estratégia que tem levado à produção de hidróxidos lamelares com rendimento quântico bastante elevado ($\Phi = 32 - 45\%$) (GAGO *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2016; ZHURAVLEVA *et al.*, 2004).

Neste trabalho, nós discutimos uma rota para a produção de HDLs luminescentes contendo os metais Zn^{2+} , Al^{3+} e Eu^{3+} . A molécula sensibilizadora BTC é intercalada utilizando uma rota de produção que envolve a calcinação de um HDL originalmente intercalado com o ânion inorgânico NO_3^- (nitrato). A intercalação do fotossensibilizador BTC é feita utilizando o efeito memória dos HDLs.

2 | PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

2.1 Síntese dos HDLs

Os HDLs de composição molar $[Zn_2Al_{0.95}Eu_{0.05}(OH)_6] \cdot (NO_3^-)$ ($ZnAlEu-NO_3$) e $[Zn_2Al_{0.95}Eu_{0.05}(OH)_6] \cdot (BTC^{3-})_{0.33}$ ($ZnAlEu-BTC$) foram preparados pelo método da hidrólise controlada dos cátions metálicos (TEIXEIRA *et al.*, 2019). Inicialmente é preparada uma solução dos sais referente aos metais que irão compor as camadas do LDH. Os íons divalentes e trivalente utilizados para sintetizar os materiais que serão discutidos a seguir foram respectivamente: Zn^{2+} e Al^{3+} . Vale destacar que quando há interesse na introdução de íons terras raras na formação do material, o Al é substituído parcialmente pelo elemento terra rara desejado.

Os sais metálicos precursores são dissolvidos em 10 mL de água ultrapura para evitar impurezas. Essa solução é composta por 1/3 de metais divalentes e 2/3 de metais trivalentes formando ao fim 1 mol de solução. No caso da introdução dos íons Eu^{3+} nas camadas dos LDHs, a fração em mol desejada do íon trivalente, no nosso caso Al^{3+} , pode ser substituída.

A seguir, uma solução 10 mM de NaOH é preparada. Com ambas soluções prontas (solução com metais e solução básica) o processo segue com o gotejamento da solução de metais a uma taxa de 10 mL/h na solução básica, sempre controlando o pH por volta de 8. O controle é feito de maneira automática utilizando um titulador automático Titrino 702 SM ΩMetrohm (Figura 3). Este processo ocorre a temperatura ambiente e sob agitação constante. Ocorrido todo processo, a mistura final é armazenada em um frasco e levado a uma estufa a 60 °C durante 2 dias para otimizar o processo de cristalização. A seguir, com a parte sólida da mistura decantada, o sobrenadante é separado, e a parte sólida úmida é centrifugada e lavada duas vezes com água deionizada, com uma diluição final de dez a cem

vezes. Concluída a lavagem, a amostra é armazenada novamente na estufa a 60 °C para secagem. Ao final, o sólido resultante é macerado com auxílio de um almofariz e pistilo. O material, agora em forma de pó, é então submetido à caracterização estrutural inicial.



Figura 3. Esquerda: Titulador automático Titrino 702 SM QMetrohm durante a síntese de LDH. Direita: Forno Mufla EDG1800 utilizado no tratamento térmico dos LDHs estudados.

2.2 Tratamento Térmico

Com base nos resultados da Análise Termogravimétrica, os HDLs são submetidos a um tratamento térmico específico. Aproximadamente 400 mg do HDL ZnAlEu-NO₃ são colocados em um cadrinho de porcelana (deve-se levar em conta que há redução da massa do material para calcular o quanto é necessário para as caracterizações). O cadrinho é posicionado no interior de um forno como mostrado na figura 3 e a temperatura elevada a uma taxa de 5 °C/min. Após atingir a temperatura desejada, a amostra é mantida a essa temperatura durante um período de 4 horas.

2.3 Reidratação

Para recuperar a estrutura lamelar do material, é feito um processo de reidratação desse HDL. Nessa etapa, o sólido “queimado” é suspenso em uma solução aquosa contendo a molécula fotossensibilizadora de interesse. Para esse processo, 200 mg do sólido obtidos após o tratamento térmico são suspensos em 20 mL de água ultrapura. Essa mistura é agitada constantemente por um agitador magnético a temperatura ambiente por um período de 24 h. A agitação é fundamental para que todo HDL seja uniformemente disperso na água. Nas amostras que se deseja introduzir o BTC, essa molécula é previamente dissolvida nos 20 mL de água ultrapura. O cálculo da concentração leva em conta a neutralização das cargas positivas das lamelas. Após o processo de reidratação, o sólido é novamente lavado,

seco e submetido à caracterização estrutural para determinar se o HDL foi reestruturado e se a molécula foi intercalada.

3 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos através de algumas técnicas de caracterização de materiais aplicadas neste trabalho.

Inicialmente foi realizado um estudo da estabilidade térmica dos HDLs. Essa técnica de caracterização é muito importante pois assegura os limites de temperatura a qual a estrutura pode ser submetida sem que haja um dano irreversível para o material com a formação da fase de espinélio.

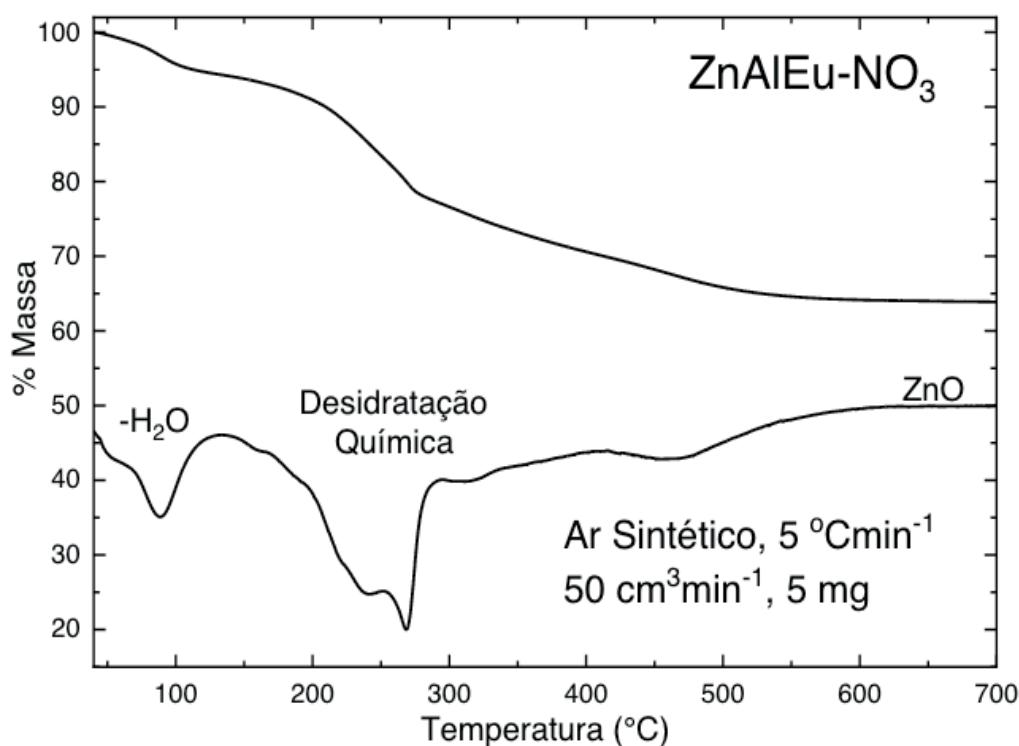


Figura 4. Analise termogravimétrica da amostra ZnAlEu-NO₃.

Na figura 4 é possível observar o resultado da análise termogravimétrica (TGA) do HDL de ZnAl. O primeiro evento de perda de massa, que ocorre por volta de 88 °C, pode ser associado ao desprendimento de moléculas de água fracamente ligada à superfície do material. No intervalo de 270 °C até 430 °C ocorre o processo mais importante para o efeito memória, relacionado a perda do grupo hidroxila presentes nas camadas do LDH, desidratação química. O intervalo restante trata-se da formação da fase de espinélio (RIVES, 2002; TEIXEIRA et al., 2019). Baseado nesse resultado, a temperatura adequada para o tratamento térmico das amostras seria 350°C.

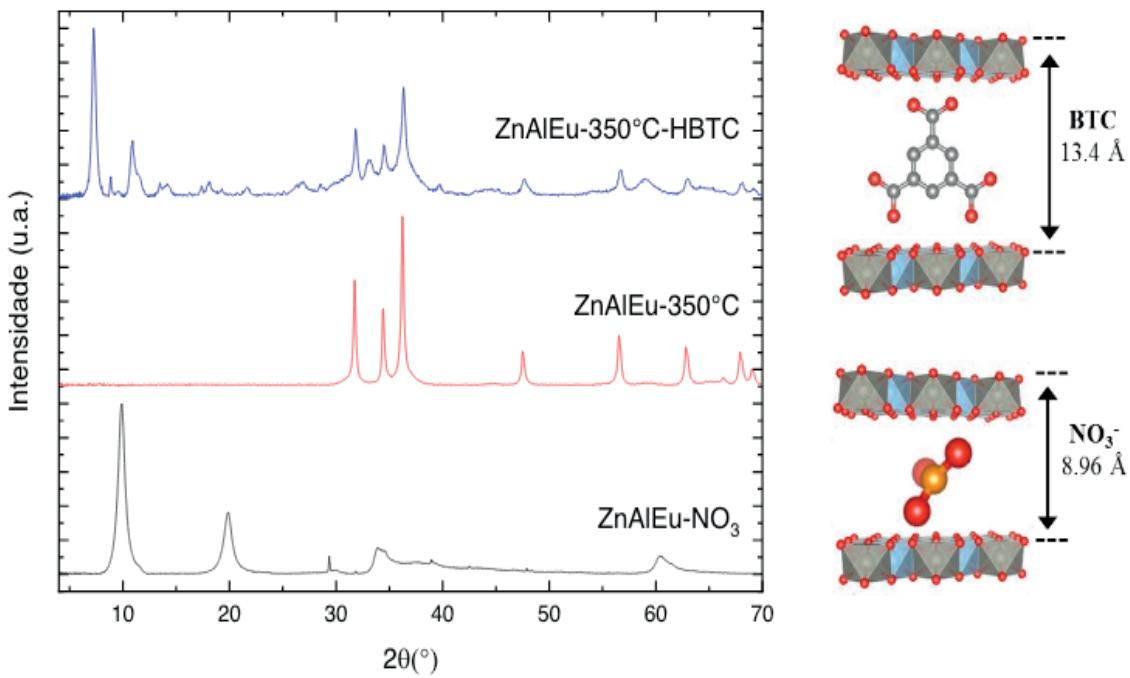


Figura 5. Difração de raios X das amostras ZnAlEu-NO_3 , seu produto de calcinação a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{ZnAlEu-350 }^\circ\text{C}$) e a fase reidratada em solução aquosa de BTC ($\text{ZnAlEu-350 }^\circ\text{C-HBTC}$).

Para o entendimento completo da evolução e consequências do tratamento térmico e reidratação do material foi necessária a caracterização por difração de raios X (Figura 6) dos HDLs (ZnAlEu-NO_3), do seu produto de calcinação a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{ZnAlEu-350 }^\circ\text{C}$) e reidratado em solução contendo BTC ($\text{ZnAlEu-350 }^\circ\text{C-HBTC}$). Nos HDLs ZnAlEu-NO_3 é possível comprovar o caráter lamelar do material e a intercalação do íon NO_3^- (reflexão em $2\theta \approx 10^\circ$). Após o tratamento térmico, há a formação de uma fase do tipo ZnO . O desaparecimento da reflexão basal em torno de $2\theta = 10^\circ$ e manutenção das reflexões a altos ângulos indicam que apesar do colapso das lamelas, não há desidroxilação completa da estrutura. Após a hidratação o material volta a apresentar parcialmente a estrutura de hidróxido duplo, porém desta vez com a intercalação do ligante fotossensibilizador BTC (reflexão em $2\theta \approx 7^\circ$) inicialmente dissolvido na solução utilizada na reidratação.

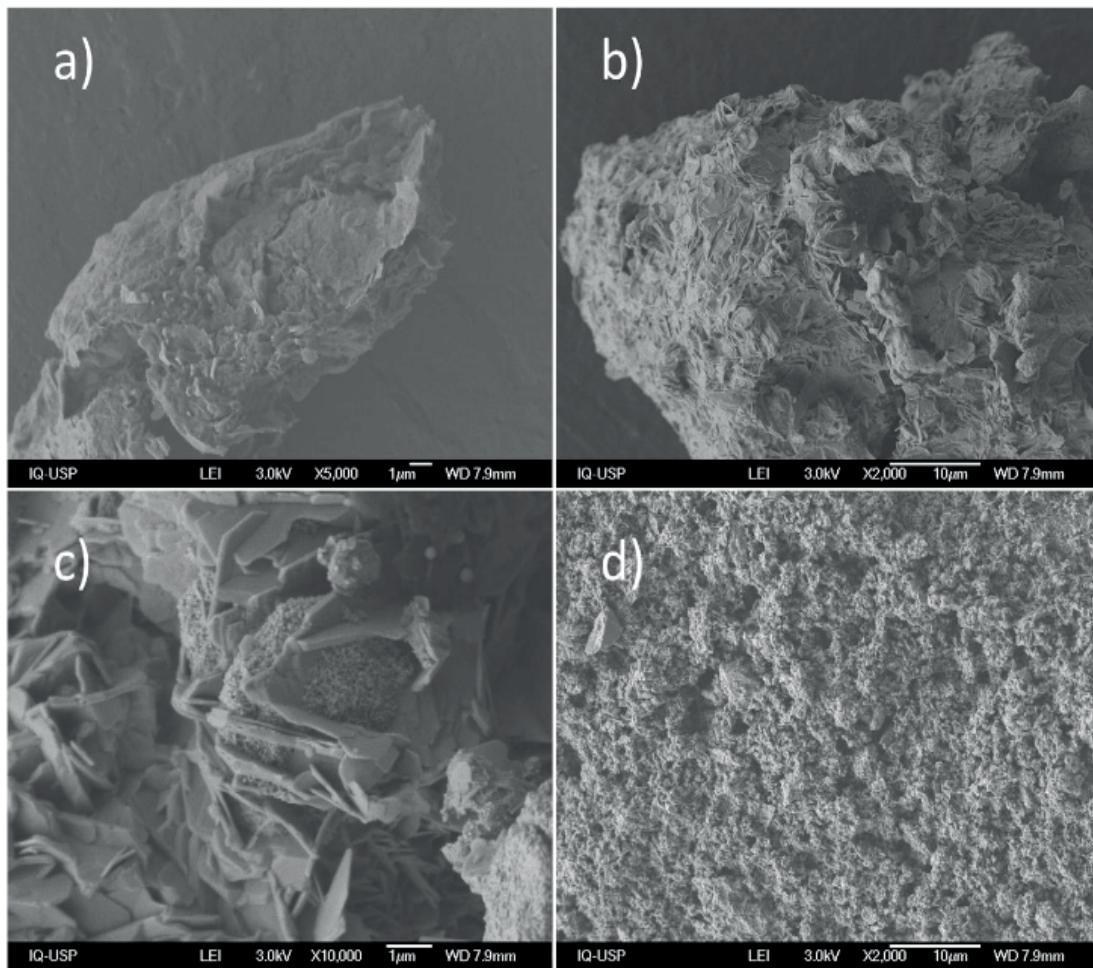


Figura 6. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras (a) ZnAlEu-NO_3 , (b-c) $\text{ZnAlEu-350}^{\circ}\text{C}$ e (d) $\text{ZnAlEu-350}^{\circ}\text{C-HBTC}$.

Uma outra análise bastante interessante é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio dessa técnica é possível comprovar visualmente o caráter lamelar do HDL na fase inicial e estudar a morfologia nas etapas de tratamento térmico e reidratação. Na figura 6-a é possível observar a morfologia típica de placas planas do material lamelar ZnAlEu-NO_3 . Nas figuras 6-b e 6-c a morfologia é de uma estrutura formada por um agregado de placas fragmentadas, resultado do tratamento térmico do material à 350°C . Por fim, na figura 6-d, a morfologia adquire maior irregularidade e aglomeração com dimensões das partículas reduzidas, evidenciando que a reestruturação do material não é completa. Esses dados são importantes pois reforçam que a estrutura inicial não é completamente refeita, concordando, portanto, com a observação feita a partir de difração de raios X.

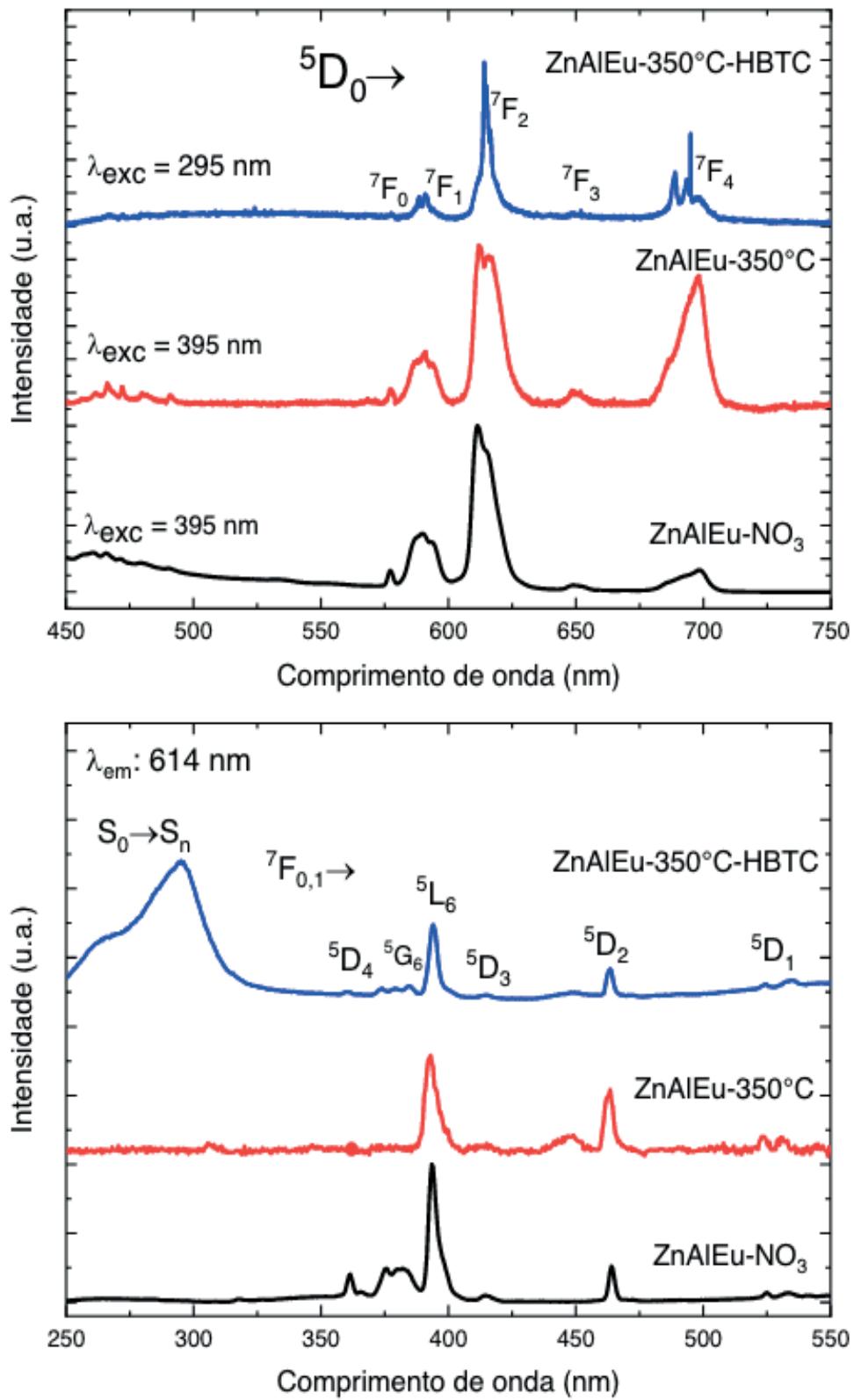


Figura 7. Espectros de excitação (superior) e emissão (inferior) das amostras ZnAlEu-NO₃, ZnAlEu-350°C e ZnAlEu-350°C-HBTC.

No estudo de materiais luminescentes baseados em íons terras raras, o íon Eu³⁺ é muito utilizado como íon emissor por ter características próprias que o identificam muito bem dentro de uma matriz (sonda espectroscópica). O estado emissor 5D_0 não é degenerado, logo, existem no máximo $2J+1$ picos de emissão relacionados às transições $^5D_0 \rightarrow (^7F_0, ^7F_1, ^7F_2 \dots ^7F_6)$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e proibida por dipolo

elétrico, tornando-a particamente insensível ao ambiente químico no qual o íon está inserido, possibilitando cálculos dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Tabela 2). De suma importância para o estudo são as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, que estão intimamente ligadas com a simetria do campo ligante e polarizabilidade dos átomos ligantes.

As propriedades de fotoluminescência das amostras preparadas foram investigadas baseadas em seus espectros de excitação e emissão (Figura 7). Os espectros de excitação de todas as amostras foram coletados à temperatura ambiente e monitorando a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu³⁺ em 614 nm. Nas amostras tratadas termicamente, só é possível observar as transições características do Eu³⁺, como esperado. Nos materiais hidratados, o surgimento de uma banda de excitação entre 250 e 320 nm (associada à transição $S_0 \rightarrow S_n$ no BTC) confirma a incorporação do ligantes através da transferência de energia do ligante para o íon Eu³⁺.

No espectro de emissão, com excitação na banda do BTC (em torno de 295 nm), apenas as bandas finas características do Eu³⁺ são observadas, mostrando que há transferência de energia das moléculas do sensibilizador para os íons Eu³⁺.

Com a obtenção dos dados de excitação, emissão e do tempo de vida do nível emissor fundamental (Eu³⁺) 5D_0 , foram calculados os parâmetros óticos de Judd-Ofelt, taxas de decaimento radiativa e não-radiativa e eficiência quântica (η) (tabela 2) como apresentado na literatura (SILVA *et al.*, 2015).

Os valores de $\Omega 2$ são mais sensíveis a alterações na simetria ao redor do íon Eu³⁺ enquanto que o $\Omega 4$ é mais influenciado pela polarizabilidade dos ligantes ao redor do centro emissor. O processo térmico eleva o valor de $\Omega 4$ (2,1 para 13,6) da amostra (ZnAlEu-350 °C) mostrando a modificação na polarizabilidade dos ligantes na primeira esfera de coordenação do íon Eu³⁺. Já com o processo de reidratação o valor do $\Omega 2$ aumenta consideravelmente (ZnAlEu-350 °C-HBTC) e se aproxima do valor encontrado na literatura para esse material (ZnAlEu-BTC) (MORAIS *et al.*, 2019). Esses resultados mostram a modificação no ambiente químico ao redor do íon Eu³⁺ nas diferentes etapas da reação.

Amostra	$\Omega 2$ (10^{-20}cm^2)	$\Omega 4$ (10^{-20}cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
ZnAlEu-NO ₃	5,4	2,1	246	3202	3448	0,29	7
ZnAlEu-350 °C	7,3	13,6	470	3530	4000	0,25	12
ZnAlEu-350 °C-HBTC	11,1	11,8	562	3285	3846	0,26	15
ZnAlEu-BTC*	10,3	10,0	504	2728	3232	0,31	16

*(MORAIS *et al.*, 2019)

Tabela 2. Valores de parâmetros de intensidades experimentais ($\Omega 2,4$), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}), não-radiativo (A_{nrad}) e total (A_{total}) e eficiência quântica (η).

Além das modificações apresentadas, o acréscimo do BTC através do processo de reidratação dobra o valor de eficiência quântica do material, indicando a efetiva intercalação do ligante no HDL reformado. O resultado encontrado para a amostra reidratada na presença da molécula fotossensibilizadora mostra que o material apresenta um rendimento quântico

comparável àquela sintetizada por coprecipitação (ZnAlEu-BTC) (MORAIS et al., 2019).

4 | CONCLUSÕES

No presente trabalho explorou-se a possibilidade de intercalação de um fotossensibilizador aniónico em HDLs utilizando-se o efeito memória. A molécula fotossensibilizadora ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico possui uma banda de excitação na qual a energia absorvida é transferida para os íons Eu³⁺ nas camadas de hidróxidos dos HDLs, um efeito chamado de efeito antena. Essa intercalação foi demonstrada através da técnica de difração de raios X e levou a uma melhoria sensível na eficiência quântica de emissão dos materiais, além de uma expansão da região espectral capaz de causar a emissão.

As imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) serviram para acompanhar as mudanças no material passando por uma morfologia lamelar típica em HDLs até suas subsequentes fases pós tratamento térmico e reidratação.

Por fim, o estudo da luminescência dos HDLs sintetizados não somente comprovou a presença da molécula antena na estrutura dos materiais, como foi possível verificar a transferência de energia eficiente entre as moléculas fotossensibilizadora e os íons emissores e sua melhora na eficiência quântica quando a molécula está presente no material.

REFERÊNCIAS

- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, [S. I.], v. 295, p. 1–45, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
- CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry*, [S. I.], v. 34, n. 4, p. 883–892, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic00108a020>
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, [S. I.], v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
- CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, [S. I.], v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-4042201000100029>
- EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun.*, [S. I.], n. 5, p. 485–496, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B510313B>
- FAN, G. et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, [S. I.], v. 43, n. 20, p. 7040–7066, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>
- GAGO, S. et al. Immobilization of Lanthanide Ions in a Pillared Layered Double Hydroxide. *Chemistry of Materials*, [S. I.], v. 17, n. 23, p. 5803–5809, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm051431p>

GAO, X. et al. Study of the Structure and Luminescent Properties of Terbium Complex Intercalated Zn/Al Layered Double Hydroxide. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, [S. I.], v. 90, n. 1, p. 36–244, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0036024415120328>

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, [S. I.], v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>

GOMES SILVA, C. et al. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. **Journal of the American Chemical Society**, [S. I.], v. 131, n. 38, p. 13833–9, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja905467v>

GUNAWAN, P.; XU, R. Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: Efficient energy transfer between host and guest layers. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. I.], v. 113, n. 39, p. 17206–17214, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp905884n>

KAMEDA, T.; SHIMMYO, T.; YOSHIOKA, T. Preparation of Zn–Al layered double hydroxide intercalated with triethylenetetramine-hexaacetic acid by coprecipitation: uptake of rare-earth metal ions from aqueous solutions. **RSC Adv.**, [S. I.], v. 4, n. 86, p. 45995–46001, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA06795A>

KOHAJDOVÁ, I. Z. et al. Impact of Potassium Iodate on the quality of wheat-spelt baked goods. **ACTA Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.**, [S. I.], v. 9, n. 4, p. 443–450, 2010.

KUBO, D. et al. Improvement of electrochemical performance in alkaline fuel cell by hydroxide ion conducting Ni-Al layered double hydroxide. **Journal of Power Sources**, [S. I.], v. 222, p. 493–497, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.093>

LIU, J. et al. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. **Advanced Functional Materials**, [S. I.], v. 18, n. 9, p. 1448–1458, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>

LV, L. et al. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, [S. I.], v. 152, n. 3, p. 1130–1137, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.117>

MORAIS, A. F. et al. Enhanced luminescence in ZnAlEu layered double hydroxides with interlamellar carboxylate and β -diketone ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. I.], v. 771, p. 578–583, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.321>

MUSUMECI, A. W. et al. Layered double hydroxide nanoparticles incorporating terbium: applicability as a fluorescent probe and morphology modifier. **Journal of Nanoparticle Research**, [S. I.], v. 12, n. 1, p. 111–120, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9583-9>

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. In: **Materials Chemistry and Physics**. : Elsevier, 2002. p. 19–25. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00024-X)

ROCHA, M. A. et al. Layered double hydroxide and sulindac coiled and scrolled nanoassemblies for storage and drug release. **RSC Adv.**, [S. I.], v. 6, n. 20, p. 16419–16436, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA25814F>

SILVA, I. G. N. et al. Low temperature synthesis and optical properties of the R₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors (R³⁺: Y, Gd and Lu) using TMA complexes as precursors. **Optical Materials**, [S. I.], v. 40, p. 41–48, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.044>

TEIXEIRA, A. C. et al. Luminescent layered double hydroxides intercalated with an anionic photosensitizer via

the memory effect. [S. I.], p. 1–10, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/crust9030153>

TEIXEIRA, T. P. F. et al. Use of calcined layered double hydroxides for the removal of color and organic matter from textile effluents: kinetic, equilibrium and recycling studies. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. I.], v. 31, n. 01, p. 19–26, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100003>

ZHURAVLEVA, N. G. et al. Luminescent Materials Based on Tb- and Eu-Containing Layered Double Hydroxides. **Doklady Chemistry**, [S. I.], v. 396, n. 1, p. 87–91, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:DOCH.0000029538.18156.62>

SOBRE O ORGANIZADOR

Júlio César Ribeiro: Doutor em Agronomia (Ciência do Solo) pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ); Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal Fluminense (UFF); Engenheiro-Agrônomo pela Universidade de Taubaté-SP (UNITAU); Técnico Agrícola pela Fundação ROGE-MG. Possui experiência na área de Agronomia com ênfase em ciclagem de nutrientes, nutrição mineral de plantas, cultivo em sistemas hidropônicos, fertilidade e poluição do solo, e tecnologia ambiental voltada para o aproveitamento de resíduos da indústria de energia na agricultura. E-mail para contato: jcragronomo@gmail.com

ÍNDICE REMISSIVO

A

Água Subterrânea 36, 39, 40, 41, 42, 202, 207
Aldeídos Aromáticos 160, 161, 167
Análise Numérica 44, 45, 51
Aquecimento 43, 101, 111, 115, 137, 138, 148, 149, 228
Aquífero 30, 31, 34, 35
Associativismo 249, 250, 251, 252, 253, 254, 257, 258

B

Biocontrole 119, 120

C

Cadastro Territorial 1, 3, 11
Células Solares 133, 137, 138, 143
Cinética de Secagem 109, 111, 112, 115, 116, 117
Classificação 32, 40, 152, 183, 184, 185, 186, 188, 192, 193, 197, 199
Comunidade 89, 137, 147, 162, 175, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258
Contaminação 29, 30, 32, 35, 37, 38, 39, 41, 201, 202, 227, 228, 231, 246
Correntes Atmosféricas 226, 227

D

Demarcação 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 256
Dispositivos Eletrônicos 93
Doença Fúngica 225, 227

E

Espectrofotometria 200, 202

F

Fenômeno Atmosférico 87, 227
Ferrugem Asiática 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 238, 239

H

Hidrodestilação 120, 122
Hidrogeologia 30, 32, 34, 42

I

Informação 31, 59, 60, 86, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 173, 179
Ionosfera 55, 56, 66, 67, 68, 69, 70, 72, 74, 75

L

Larvicida 120, 121, 123, 125, 126, 128
Linha de Preamar Média 1
Lixo Eletrônico 93, 95, 96, 97, 98, 99, 101, 102, 103, 104, 105, 107

M

Malha Computacional 43, 45, 49, 52, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 239
Marinha 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
Material Polimérico 170, 171, 177
Mercado Informal 88
Modelagem 13, 14, 28, 43, 45, 47, 52, 111, 117, 226
Modelagem Matemática 43, 47, 117, 226
Modelagem Numérica 13, 14, 28, 43
Multivariada 30, 31, 35, 39, 41, 200, 202

O

Óleo Essencial 119, 120, 122, 124, 125, 126, 127, 128
Óleo Fúsel 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248
Onda Eletromagnética 55, 59, 61, 64, 70, 75, 82, 87

P

Pedogênese 183, 184, 186, 199
Peneiras Moleculares 146, 148
Plantas Daninhas 200, 201, 227, 246, 247
Plataforma Continental 13
Plumas de Emissários 13
Polímeros 133, 136, 138, 139, 141, 143, 144, 170, 171, 173, 174, 175, 176, 177, 181, 261
Processamento 44, 45, 47, 48, 49, 52, 97, 109, 114, 137, 144, 181, 236, 241
Processo de Secagem 109, 110, 112, 114, 115
Processos Pedogenéticos 183, 185, 186, 191, 192, 194, 196, 199
Propriedades Medicinais 120

R

Reaproveitamento 105, 240, 246, 247
Região Costeira 13, 14

Resfriamento 43

Resíduos 47, 101, 103, 105, 106, 195, 240, 245, 273

S

Sílicas Mesoporosas 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 154, 155, 156, 157, 158

Sistemas Dinâmicos 76

Sistemas Ópticos 76

Solventes Orgânicos 200, 202

T

Tecnologia 57, 60, 93, 95, 97, 99, 100, 104, 105, 106, 108, 239, 273

Terras Raras 133, 137, 138, 143, 259, 261, 262, 263, 268

Terrenos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12

U

Umidade 66, 77, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 123, 197, 198

V

Variabilidade Ambiental 183, 184

Vulnerabilidade 11, 30, 31, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 41

The logo for Atena Editora, featuring a stylized 'A' composed of two overlapping L-shaped blocks, followed by the word 'Atena' in a serif font, and 'Editora' in a smaller, lighter sans-serif font below it.

Atena
Editora

2 0 2 0