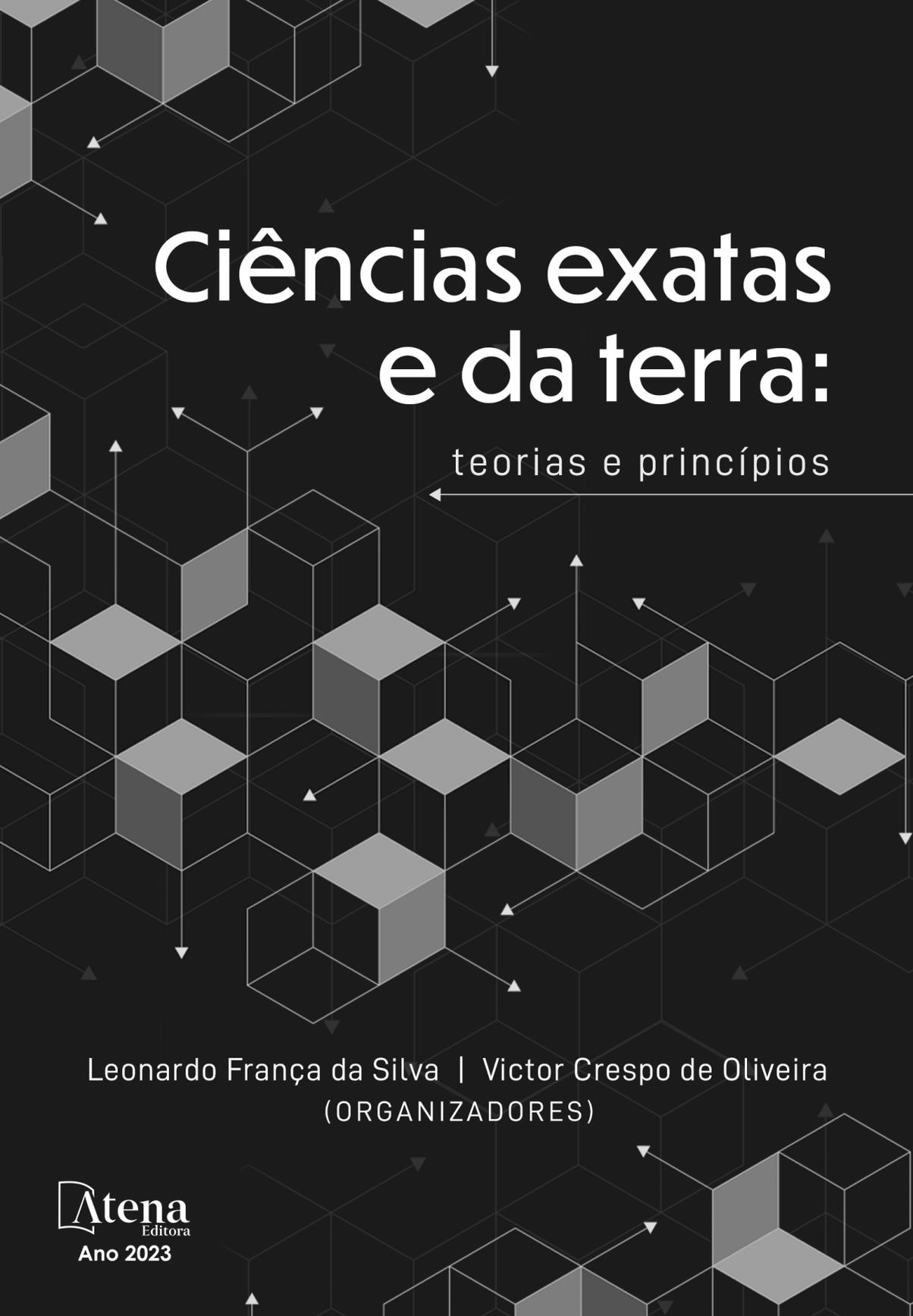


Ciências exatas e da terra:

teorias e princípios

Leonardo França da Silva | Victor Crespo de Oliveira
(ORGANIZADORES)



Ciências exatas e da terra:

teorias e princípios

Leonardo França da Silva | Victor Crespo de Oliveira
(ORGANIZADORES)

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2023 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2023 Os autores

Copyright da edição © 2023 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. 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.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
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
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Ciências exatas e da terra: teorias e princípios

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizadores: Leonardo França da Silva
Víctor Crespo de Oliveira

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C569 Ciências exatas e da terra: teorias e princípios /
Organizadores Leonardo França da Silva, Víctor Crespo
de Oliveira. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-1333-2

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.332231605>

1. Ciências exatas e da terra. I. Silva, Leonardo França
da (Organizador). II. Oliveira, Víctor Crespo de (Organizador).
III. Título.

CDD 509

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

A coleção “Ciências exatas e da terra: teorias e princípios” é uma obra que tem como foco principal a discussão científica por intermédio de trabalhos diversos que compõe seus capítulos. O volume abordará de forma categorizada e interdisciplinar trabalhos, pesquisas, relatos de casos e/ou revisões que transitam nas várias áreas das Ciências Exatas e Agrárias. Os assuntos abordados neste E-book são apresentados de forma clara e acessível.

Esta obra vem ao encontro de suprir as demandas transdisciplinares na construção do conhecimento por meio de uma visão menos compartimentalizada. Desta forma, o objetivo central foi apresentar de forma categorizada e clara estudos desenvolvidos em diversas Instituições de Ensino e Pesquisa do país. Nesse sentido, diversos pesquisadores junto a órgãos de pesquisa nacionais e internacionais tem unido forças para contribuir com a produção científica e expansão da fronteira do conhecimento.

Deste modo, os organizadores e a Atena Editora agradecem aos autores vinculados às diferentes Instituições de Ensino, Pesquisa e Extensão do Brasil e exterior, por compartilharem seus estudos, tornando possível a elaboração deste livro virtual. Esperamos que a presente obra possa estimular a intercomunicação das mais diversas áreas das Ciências Exatas e Agrárias em prol da ciência e pesquisa, suprimindo as mais variadas demandas de conhecimento. Sabemos o quão importante é a divulgação científica, por isso evidenciamos também a estrutura da Atena Editora capaz de oferecer uma plataforma consolidada e confiável para estes pesquisadores exporem e divulguem seus resultados.

Boa leitura!

Leonardo França da Silva
Victor Crespo de Oliveira

CAPÍTULO 1	1
FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM SILANO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE Cu(II)	
Angélica Machi Lazarin	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.3322316051	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBRE DIVALENTE ADSORVIDO E INTERCALADO EM COMPOSTO LAMELAR	
Angélica Machi Lazarin	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.3322316052	
CAPÍTULO 3	24
APPLICATION OF DEEP CONVOLUTIONAL NEURAL NETWORKS FOR ANALYSIS OF APPARENT DENSITY AND POROSITY OF IRON ORE PELLETS	
Rafael M. Campos	
Gustavo M. de Almeida	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.3322316053	
CAPÍTULO 4	36
ANALYSIS OF THE TEMPORAL AND TREND INCIDENCE OF FIRE IN CONSERVATION UNITS OF BRAZIL: REGIONAL DYNAMICS OF THE BRAZILIAN AMAZONIA	
Raimundo Vitor Santos Pereira	
Elisa Maria Valente do Vale	
Jefferson Inayan de Oliveira Souto	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.3322316054	
CAPÍTULO 5	48
AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA DEGRADAÇÃO DE COBERTURA VEGETAL ATRAVÉS DE PARÂMETROS BIOFÍSICOS PARA O SEMIÁRIDO PERNAMBUCANO	
José Galdino de Oliveira Júnior	
Fabrício Marcos Oliveira Lopes	
Cristina Rodrigues Nascimento	
Geber Barbosa de Albuquerque Moura	
Diego Rosyur Castro Manrique	
Julyane Silva Mendes Polycarpo	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.3322316055	
SOBRE OS ORGANIZADORES	61
ÍNDICE REMISSIVO	62

FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM SILANO. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE Cu(II)

Data de submissão: 10/04/2023

Data de aceite: 02/05/2023

Angélica Machi Lazarin

Universidade Estadual de Maringá

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/6635375951197287>

RESUMO: O composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi preparado e intercalado como 3-aminopropiltrimetoxisilano (3APTS), resultando no composto CaPP/3APTS. Os compostos foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Em seguida a superfície do composto CaPP/3APTS foi adsorvido o íon Cu(II) (CaPP/3APTS/Cu(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir, obtendo-se a linearização da mesma. Através do coeficiente angular calculou-se o valor da constante de estabilidade média que foi de $\Gamma = 633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Cu(II) ($\tilde{n} = 4$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Cu(II) foi de $0,95 \text{ mmol.g}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Intercalação, adsorção, 3-aminopropiltrimetoxisilano

CALCIUM PHENYLPHOSPHONATE INTERCALATED WITH SILANE. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION OF CU(II)

ABSTRACT: The compound calcium phenylphosphonate (CaPP) was prepared and intercalated with 3-aminopropyltrimethoxysilane (3APTS), resulting in the compound CaPP/3APTS. This compound was characterized through elemental analysis, infrared spectra, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Then, the surface of the CaPP/3APTS compound was adsorbed with the Cu(II) ion (CaPP/3APTS/Cu(II)). The adsorption isotherm was adjusted to the modified Langmuir equation, obtaining its linearization. Through the angular coefficient, the value of the average stability constant was calculated, which was $\Gamma = 633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and through the linear coefficient, the value of the average number of ligands immobilized and simultaneously coordinated to a Cu(II) ion ($\tilde{n} = 4$). The value of the maximum adsorption capacity of Cu(II) was 0.95 mmol.g^{-1} .

KEYWORDS: Intercalation, adsorption, 3-aminopropyltrimethoxysilane

INTRODUÇÃO

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe que se caracteriza por apresentar uma seqüência infinita de camadas (ALBERTI, BEIN, 1996). Nestes últimos anos, o procedimento experimental com estes tipos de compostos, influenciou a Química do estado sólido e a síntese de materiais. Historicamente, o impulso inicial deste campo aconteceu, quando pesquisadores voltados à busca de trocadores inorgânicos, para serem usados em reatores atômicos, que suportassem altas temperaturas, como acontece com os óxidos e seus derivados, obtiveram casualmente compostos cristalinos. O primeiro composto cristalino sintetizado foi o fosfato de zircônio, que abriu assim, uma corrida ao estudo das propriedades destes materiais, devido ao fato de que os mesmos apresentavam espaços vazios entre as lamelas inorgânicas, além do fato relacionado à ligação química envolvida na manutenção da estabilidade das camadas inorgânicas (ZHANG, CLEARFIELD, 1992).

Os compostos lamelares são essencialmente de caráter bidimensional no sentido de que, as forças de ligações dentro da camada são mais intensas do que aquelas existentes entre as mesmas. Assim, uma grande variedade de compostos inorgânicos cristalinos possui propriedades estruturais, destacando-se em particular, a formação do esqueleto inorgânico em arranjo lamelar. Estes sólidos organizados em camadas desempenham papel importante na adsorção, na troca iônica, no funcionamento como peneira molecular, na atuação como catalisador, na condução de prótons e íons, além disto, é também uma conveniente matriz para modificações químicas. Está associada a estas matrizes inorgânicas uma alta estabilidade térmica e relativa resistência química à oxidação e alta seletividade a certos íons e moléculas (VIEIRA, LAZARIN, 2017; MIYAMOTO, KURODA, OGAWA, 2004).

As características estruturais destes compostos permitem desenvolver um dos mais importantes aspectos inerentes a estes tipos de materiais, que consiste na entrada de moléculas neutras e espécies carregadas no espaço definido pela cavidade entre as lamelas, provocando uma expansão da distância interlamelar, após a acomodação da espécie convidada dentro do hospedeiro inorgânico (CAPKOVÁ, SCHENK, 2003; ROCHA, et.al., 2022, LAZARIN, et al., 2022). De um modo geral, estes tipos de matrizes são plenamente sensíveis à intercalação, que normalmente ocorre de maneira reversível, porém, a estrutura lamelar é mantida com a inserção da espécie convidada. Como resultado, é possível manipular compostos lamelares para formar nova e não usuais estruturas.

Com a inserção de moléculas nos compostos cristalinos lamelares ocorre reação interativa com a entrada da espécie no espaço livre da galeria. O efeito contribui para o entendimento do comportamento do composto lamelar. Este processo começa com uma reorganização do sólido, que ocasiona um aumento na distância interlamelar, que pode ser observado através dos picos em baixos valores de 2θ , que é mostrado através da técnica

de raios X (MIYAMOTO, KURODA, OGAWA, 2004).

A caracterização dos compostos intercalados é um grande desafio, sendo fundamental para o seu desenvolvimento, não só nos que se refere às propriedades como também às aplicações destes sistemas.

Os fosfonatos intercalados com grupos organofuncionais orgânicos têm despertado interesses consideráveis recentemente (RUIZ, AIROLDI, 2003). A organofuncionalização é um processo que modifica a superfície de adsorventes porosos, através da ligação química com grupos organofuncionais, na qual uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado, permitindo diversas aplicações e que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos na superfície e também na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas (VIERIA, et al., 2017; TRCHOVÁ, et al., 1999).

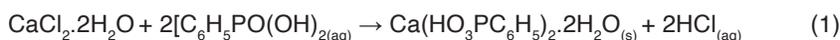
Neste trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio foi preparado e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano. O composto foi caracterizado através da análise elementar, espectros na região do infravermelho e difração de raios. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/3APTS//Cu(II)).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do fenilfosfonato de cálcio (CAPP)

O CaPP foi adquirido misturando-se 60,0 cm³ de solução 1,0 mol dm⁻³ de ácido fenilfosfônico, C₆H₅PO₃H₂, com 24,0 cm³ de uma solução de CaCl₂·2H₂O (VIEIRA, et.al., 2017). Em seguida, uma solução 1,0 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio foi adicionada para ajustar o pH entre 5 e 6 e para precipitar o sólido branco, o qual foi filtrado e seco a 322 K.

A reação desta preparação pode ser genericamente escrita como:



Intercalação

Aproximadamente 45 mg do fenilfosfonato de cálcio em um erlenmeyer com 20,0 cm³ de solução etanólica 1,0 mol dm⁻³ do 3-aminopropiltrimetoxisilano foi agitado em banho termostatizado a 298 ± 1 K durante 10 h. O sobrenadante foi desprezado e sólido foi seco em estufa a 322 K.

Caracterização

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas em um instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

Para a determinação de cálcio e fósforo três amostras de aproximadamente 50 mg do fenilfosfonato de cálcio foram colocadas em frascos de decomposição de ostefron para microondas com capacidade para 90 cm³, para digestão ácida, na presença de 2,1 cm³ de ácido nítrico (65 %), 2,1 cm³ de ácido fluorídrico (48 %) e 1,0 cm³ de peróxido de hidrogênio (30 %). Em seguida essas amostras foram levadas a um forno de microondas

da Provecto analítica, Modelo DGT 100 plus, para mineralização dos compostos. O tempo total utilizado foi de 18 min. Esperou 1 h para a abertura dos frascos de decomposição de ostefron e, logo em seguida, o ácido fluorídrico foi eliminado das amostras, na presença de aproximadamente 2 g de ácido bórico. Três amostras do composto foram diluídas em balão de 250 cm³ e posteriormente analisadas. Cada amostra foi medida três vezes através do plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) da Perkin Elmer 3000DV, por possuir boa sensibilidade de detecção multielementar e interferência mínima na amostra analisada. A precisão entre as replicatas foi menor que 5 % (AIVES, et al., 2000).

O aparelho usado na obtenção dos difratogramas de raios-X foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de $2\theta = 2 - 70^\circ$, com radiação de Cu Ka.

A microscopia eletrônica de varredura para os compostos foram efetuadas em um aparelho JEOL, modelo JSTM-300 F, de resolução de 1,2 nm em 15 kV e voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram preparadas em um suporte metálico sobre uma fita de carbono e metalizadas com uma camada de ouro por 400 s.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos através do espectrofotômetro FTIR de marca Bomem, modelo MB-Series, pelo método da pastilha auto suportadas em KBr, em 50 varreduras na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Isoterma de adsorção

A adsorção do íon metálico, Cu(II), na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações $2,0 \times 10^{-2}$ a $2,0 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³. Para cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaPP/3APTS, que foram agitadas mecanicamente por três horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 4,00 cm³ do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação direta com EDTA 0,010 mol dm⁻³, usando-se como indicador murexida (ROMANOWSKI, MANGRICH, NEVES, 2001; SILVA, FONSECA, ARAKAKI, 2007). Por diferença do número de mols do metal adicionado (n_a) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio (n_s), dividido pela massa do CaPP (m), determinou-se o valor de (n_i), número de mols de cobre adsorvido na superfície por grama de CaPP/3APTS, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais usadas (GURGEL, GIL, 2009).

Considerando-se que o íon cobre divalente, quando adsorvido sobre a superfície, forma complexos imobilizados com diferentes razões entre ele e o ligante ancorado e que a concentração total do ligante imobilizado na superfície é igual ao somatório das concentrações de todas as espécies, sendo o número médio de ligantes (n) suportados ligados ao íon metálico e a forma linearizada da isoterma é dada pela equação (2)

$$\frac{1}{n_f} = \frac{n}{C_N \Gamma_n C} + \frac{n}{C_N} \quad (2)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 10,25, 15,90, 36,96 e 3,12 %. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A quantidade do 3-aminopropiltrimetoxisilano intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 2,3 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 1,6 mmol g^{-1} .

Um esquema da intercalação para o 3-aminopropiltrimetoxilano é mostrado na Figura 01.

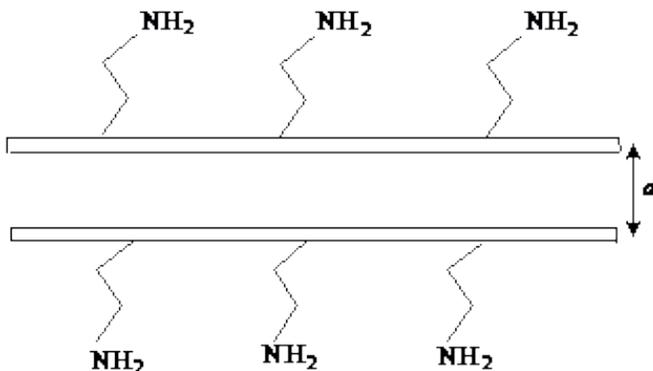


Figura 01. Representação esquemática do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxilano.

O difratograma de raios X fornece o ângulo entre os raios de incidência e o difratado na amostra (2θ) mostrando ainda a intensidade relativa. A técnica não é destrutiva e apenas pequena quantidade da amostra em pó é suficiente para a identificação da fase cristalina presente. Através da equação de Bragg,

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

em que $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ o comprimento de onda da radiação utilizada, pode-se determinar a distância interlamelar d (\AA) entre os planos atômicos da rede cristalina.

O difratograma de raios X do fenilfosfonato de cálcio é mostrado na Figura 02a e apresenta picos finos e intensos, caracterizando a cristalinidade do composto. A primeira

reflexão aparece em $2\theta = 5,92^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar referente a 1494 pm. Como esperado, esta distância aumenta quando o 3-aminopropiltrimetoxissilano é intercalado, sendo $2\theta = 5,52^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1601 pm como ilustrado na Figura 02b. Um aumento 107 pm em comparação com a matriz original, sugerindo que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico (Fig. 01).

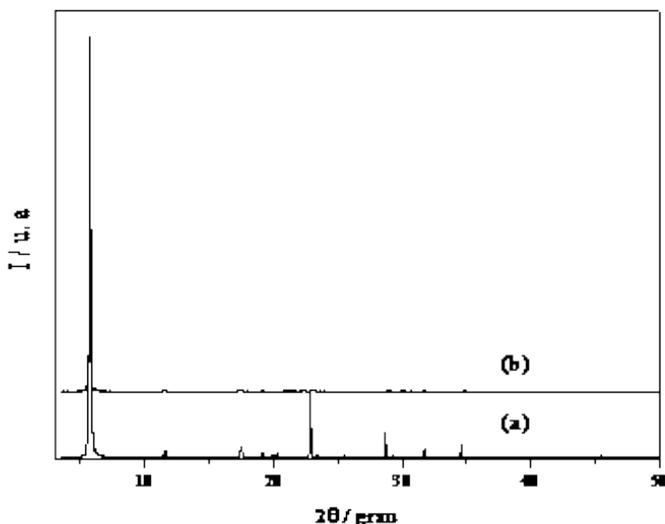


Figura 02. Difratograma do fenilfosfonato de cálcio (a), intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (b).

A Figura 03a apresenta o espectro na região do infravermelho do composto fenilfosfonato de cálcio, sendo que a água coordenada ao metal apresenta bandas de estiramento e deformação em 3400 cm^{-1} e 1666 cm^{-1} . A banda característica da água é vista a 3500 cm^{-1} , que se intensifica por causa da fácil adsorção que ocorre durante o processo de manipulação da amostra. As bandas em 1439 cm^{-1} e as bandas médias no intervalo de 721 a 695 cm^{-1} são do anel fenílico. As bandas entre 1342 a 1016 cm^{-1} são do grupo PO_3 (AIROLDI, ROCA, 1996). As bandas no intervalo de 3000 a 2905 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H do anel e em 1438 cm^{-1} tem-se o estiramento C-C do anel (LIMA, AIROLDI, 2001). No espectro do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Figuras 03b) não se verifica a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H e as outras bandas da matriz inorgânica sofreram pequenas mudanças com a intercalação.

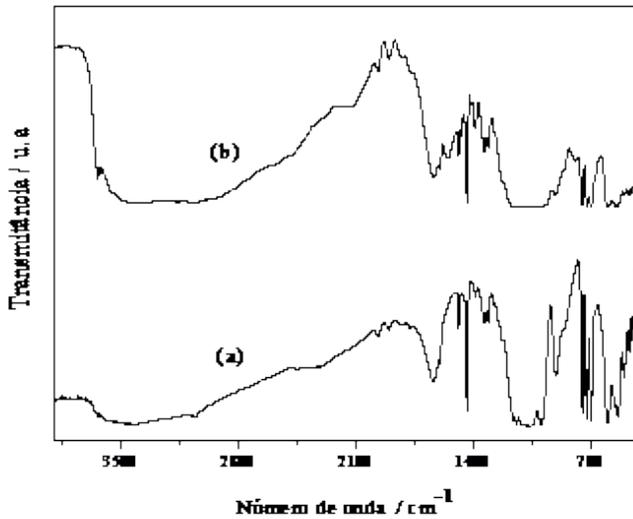
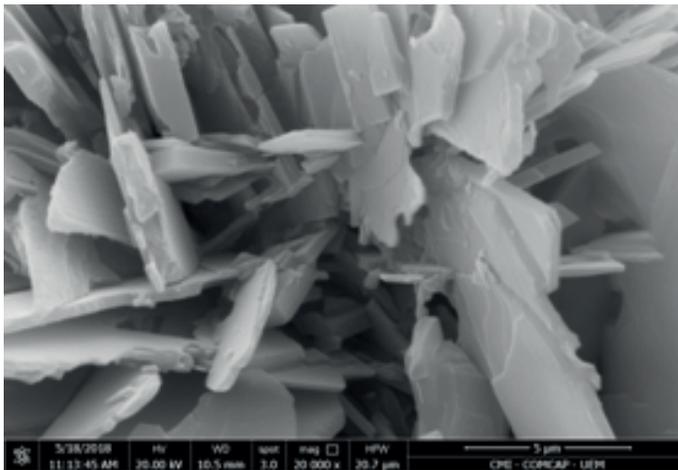
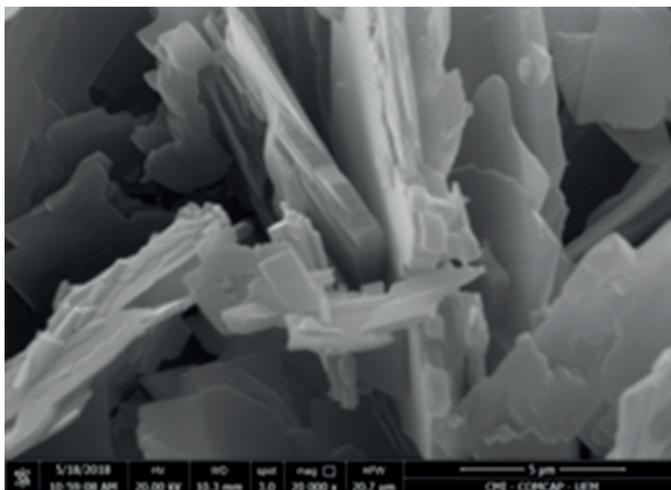


Figura 03. Espectro na região do infravermelho do CaPP (a) e CaPP/3APTS (b).

A Figura 04 mostra a micrografia do fenilfosfonato de cálcio e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, respectivamente. Foi observado o aparecimento de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar (PINTO, PEIXOTO, LAZARIN, 2022).



(a)



(b)

Figura 04. Microscopia eletrônica de varredura do fenilfosfonato de cálcio (a) e intercalado com o 3-aminopropiltrimetoxisilano (b). A barra da escala é dada em micrômetro.

Isoterma de adsorção

Uma propriedade do composto cristalino lamelar intercalado é adsorver íons metálicos de solução etanólica, portanto, investigou-se a isoterma de adsorção do íon metálico cobre (II). Inicialmente, a investigação demonstrou que a matriz original, sem 3APTS, não adsorve este íon metálico.

Na Figura 05 encontram-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaPP/3APTS e na Figura 06 a forma linearizada da isoterma. O número máximo de mols adsorvidos (n_i) foi $0,95 \text{ mmol g}^{-1}$ para CaPP/3APTS/Cu(II). A constante de estabilidade média (Γ_n) e o número médio de ligantes ligados e coordenados ao íon metálico (\bar{n}) foram determinados a partir do gráfico de $1/n_i$ e $1/[\text{CuCl}_2]$. A constante de estabilidade média foi $633 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e o número médio de ligantes para CaPP/3APTS foi quatro. O valor da constante calculada indica a formação de um complexo estável.

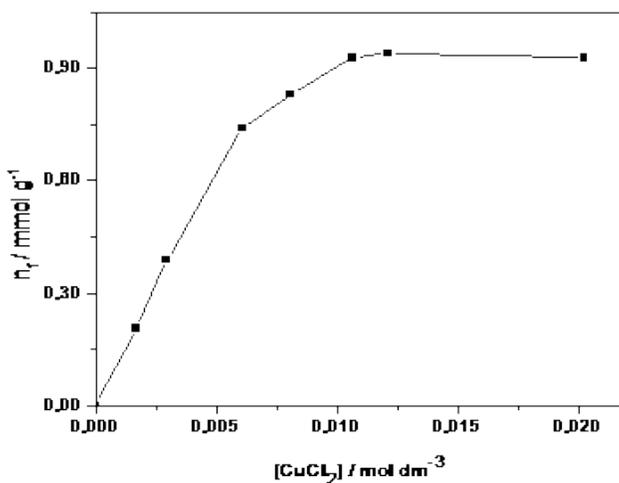


Figura 05. Isoterma de adsorção do íon metálico Cu²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/3APTS, em solução etanólica, a 25 °C.

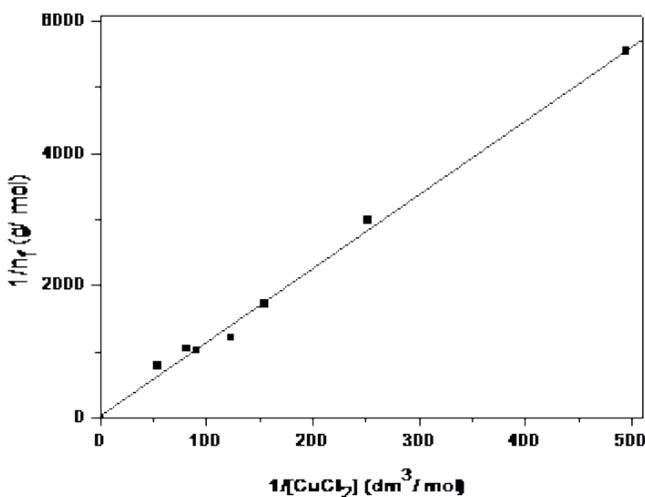


Figura 06. Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico Cu²⁺ imobilizado na superfície do CaPP/3APTS em solução etanólica.

CONCLUSÕES

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado e este composto mostrou-se cristalino e lamelar comprovados através da difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. O resultado das isotermas de adsorção comprovou a obtenção do CaPP/3APTS/Cu(II). A disponibilidade dos centros básicos no composto intercalado confere a este material a propriedade de adsorver cátions das soluções etanólicas na interface sólido/líquido, comportamento que pode ser útil na remoção de íons metálicos..

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. ROCA, S. Calorimetric study of intercalation of N-alkyldiamines into alpha-titanium hydrogenphosphate. **Journal of Materials Chemistry**. vol. 6, n.12, p. 1963-1966, 1996.
- ALBERTI, G. BEIN, T. Solid-state supramolecular chemistry: two-and-three-dimensional inorganic networks. 1 ed. New York: Pergamon, 1996.
- ALVES, F. L. SMICHOWSHI, P. FARIAS. S. MARRERO, J. ARRUDA, M. A. Z. Direct Analysis of Antarctic Krill by Slurry Sampling: Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. vol. 11, n. 4, p. 365-370, 2000.
- CAPKOVÁ, P., SCHENK, H. Host—guest Complementarity and Crystal Packing of Intercalated Layered Structures. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. vol. 47, n. 1, p. 1-10, 2003.
- GURGEL, L. V. A. GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine, **Carbohydrate Polymers**. vol. 77, n. 1, p. 142-149, 2009.
- LIMA, C. B., AIROLDI, C. Synthesis, characterization and thermodynamics of the reaction of calcium methylphosphonate with *n*-alkylmonoamines. **International Journal of Inorganic Materials**. vol. 3, n. 7, p. 907-914, 2001.
- LAZARIN, A.M. BENETTI, M.A.G. SOARES, D.I. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A. Construction of a New Sensor with Copper(II) Complex Anchored in Calcium Phosphate Intercalated with *m*-Aminobenzoic Acid and Their Application in Determination of Dopamine. **Journal of Transition Metal Complexes**. vol. 5, article ID 246139, P. 1-7, 2022
- MIYAMOTO, N. KURODA, K. OGAWA, M. Exfoliation and film preparation of a layered titanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, and intercalation of pseudoisocyanine dye. **Journal of Materials Chemistry**. vol. 14, n. 2, 165-170, 2004.
- PINTO, E. D. A. PEIXOTO, A. C. T. LAZARIN, A. M. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) metal ions in lamellar crystalline compounds. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 60061-60071, 2022.
- ROCHA, J. B. BENETTI, M. A. G. MATSUBARA, T. E. A. LAZARIN, A. M. Voltammetric determination of vitamin B₆ using carbon paste electrode with Cu(II) and intercalated in lamellar crystalline compound. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 54769-54779, 2022.
- ROMANOWSKI, S.M.M. MANGRICH, A.S. NEVES, A. Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Coordenação de Cobre(II) com Ligantes Não-Simétricos N,O-Doadores: Contribuições para o Sítio Ativo da Galactose Oxidase. **Química Nova**. vol. 24, n. 5, p. 592-598, 2001.
- RUIZ, V.S.O. AIROLDI, C. *n*-alkylmonoamine into crystalline lamellar titanium phenylphosphonate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. vol. 71, n. 2, p. 459–465, 2003.
- SILVA, O. G. FONSECA, M. G. ARAKAKI, L. N. H. Silylated calcium phosphates and their new behavior for copper retention from aqueous solution.. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. vol. 301, n. 1, p. 376-381, 2007.

TRCHOVÁ, M., CAPKOVÁ, P., MATEJKA, P., METÁNOVÁ, K., Benes, L. Study of Host–Guest Interactions in Intercalate $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ using a Combination of Vibration Spectroscopy and Molecular Simulations. **Journal of Solid State Chemistry**. vol. 145, n. 1, p. 1-9, 1999.

VIEIRA, M. G, LAZARIN, A.M. Adsorption of Metallic Ions in Lamellar Crystalline Compounds Intercalated with Organic Molecules. **American Journal of Polymer Science and Technology**. Vol. 2, n. 2, p. 47-53, 2017.

VIEIRA, M. G, SOUZA, G. ARISTIDES, G.H.B. LAZARIN, A.M. Development of a New Adsorbent Material for Removing Corrosive Metallic Ions Presents Automotive Fuels. **Open Access Journal of Chemistry**. vol. 1, n. 1, p. 12-18, 2017.

ZHANG, Y. CLEARFIELD, A. Synthesis, crystal structures, and coordination intercalation behavior of two copper phosphonates. **Inorganic Chemistry**. vol. 31, n. 13, p. 2821-2826, 1992.

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBRE DIVALENTE ADSORVIDO E INTERCALADO EM COMPOSTO LAMELAR

Data de submissão: 10/04/2023

Data de aceite: 02/05/2023

Angélica Machi Lazarin

Universidade Estadual de Maringá

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/6635375951197287>

DEVELOPMENT OF A CARBON PASTE ELECTRODE WITH DIVALENT COPPER ADSORBED AND INTERCALATED IN LAMELLAR COMPOUND

RESUMO: O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico (PABA), resultando no composto CaP/PABA. Em seguida a superfície do composto CaP/PABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/PABA/Cu(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir, obtendo-se a linearização da mesma. Através do coeficiente angular calculou-se o valor do coeficiente de seletividade que foi de $\Gamma = 453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e pelo coeficiente linear obteve-se o valor do número médio de ligantes imobilizados e simultaneamente coordenados a um íon Cu(II) ($\bar{n} = 4$). O valor da capacidade máxima de adsorção de Cu(II) foi de $1,75 \text{ mmol.g}^{-1}$. Estes materiais serão caracterizados por análise elemental, difração de raios X, análise termogravimétrica e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrodo, voltametria cíclica, cobre divalente.

ABSTRACT: The crystalline lamellar compound calcium phosphate (CaP) was synthesized and intercalated with p-aminobenzoic acid (PABA), resulting in the compound CaP/PABA. Then, the surface of the CaP/PABA compound was adsorbed with the Cu(II) ion (CaP/PABA/Cu(II)). The adsorption isotherm was adjusted to the modified Langmuir equation, obtaining its linearization $\Gamma = 453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and through the linear coefficient, the value of the average number of ligands immobilized and simultaneously coordinated to a Cu(II) ion ($\bar{n} = 4$). The value of the maximum adsorption capacity of Cu(II) was $1,75 \text{ mmol g}^{-1}$. These materials will be characterized by elemental analysis, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and electrochemical study using the technique of cyclic voltammetry.

KEYWORDS: Electrode, cyclic voltammetry, divalent copper.

INTRODUÇÃO

O uso de eletrodos quimicamente modificados tem sido amplamente investigada, devido às vantagens que esses dispositivos podem fornecer, como a seletividade e sensibilidade (EDMONDS, 1988).

Devido à importância do monitoramento de aplicações bioquímicas e biomédicas, o desenvolvimento de novos métodos de análise por meio de sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de pasta de carbono (KARIMI-MALEH, et al., 2009) fibra de carbono (HRBÁČ, et AL., 2007), carbono vítreo (EVTUGYN, et al, 2007) e revestidos com polímero (Zeng, et al., 2007) são estudados.

Numerosos compostos inorgânicos são adequados como hospedeiros para este tipo de investigação, no entanto, compostos de fosfato cristalinos lamelares apresentam alta capacidade de troca iônica e alta condutividade (CLEARFIELD, 1988), características que são muito atraentes para utilizar este material como uma matriz para imobilização de espécies eletroativas (RAJ, OHSAKA, 2001; LAZARIN, et al., 2022).

Neste trabalho o composto fosfato de cálcio foi preparado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Em seguida a superfície do composto CaP/PABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/PABA/Cu(II)). Os compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, análise termogravimétrica e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do fosfato de cálcio (CAP)

O fosfato de cálcio foi preparado adicionando-se vagarosamente uma solução 0,50 mol dm⁻³ de CaCl₂.2H₂O a uma solução 1,50 mol dm⁻³ de fosfato de amônio dibásico e aquecida à 363 K (SILVA, et al., 2012). A suspensão formada permaneceu reagindo durante 1 h e em seguida o precipitado obtido foi filtrado e seco à 324 K. Em seguida o composto foi aquecido à 433 K, durante 48 h, para eliminar a amônia, as reações foram escritas:



Intercalação

Em torno de 3,0 g do fosfato de cálcio num erlenmeyer com 25,0 cm³ de solução etanólica 1,2 mol dm⁻³ do ácido p-aminobenzóico foi agitado em banho termostatizado a 298 ± 1 K por 12 h. O sobrenadante foi desprezado e sólido foi seco em estufa a 323 K.

Caracterização

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram feitas num instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

As análises elementares de cálcio e fósforo (Alves, et al., 2000) foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 5100, e métodos espectrofotométricos utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo MultiSpec-1501.

O aparelho utilizado na obtenção dos difratogramas de raios-X foi um difratômetro marca Shimadzu, modelo XD3A, na faixa de $2\theta = 2 - 70^\circ$, com radiação de Cu Ka.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um instrumento da DuPont, modelo 1090 B, acoplado a uma termobalança 951, em intervalo de temperatura compreendido entre 273 a 1273 K, com taxa com razão de aquecimento de $0,167 \text{ K s}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de argônio de $1,66 \text{ cm s}^{-1}$, com massa de aproximadamente 10 mg em todas as amostras.

Isoterma de adsorção

Para obtenção da isoterma de adsorção de cobre pela CaP/PABA, preparou-se inicialmente uma solução estoque de CuCl_2 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em etanol anidro. Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a $25,0 \text{ cm}^3$ com etanol anidro, a fim de se obter amostras com concentrações definidas (C_a) que variaram de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

A cada amostra adicionou-se cerca de 0,100 g do composto intercalado e estas foram agitadas por quatro horas, a temperatura de 298 K. Pipetou-se $6,0 \text{ cm}^3$ do sobrenadante, para determinar as concentrações do metal no equilíbrio (C_s), realizadas por titulação direta com EDTA ($0,010 \text{ mol dm}^{-3}$), usando-se murexida como indicador (BENETTI, et al., 2022).

Pela diferença do número de mols de Cu(II) adicionado (n_a) e o número de mols de metal no equilíbrio (n_s), dividido pela massa do CaP/PABA (m), determinou-se os valores de (n_f), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CAP/PABA, sendo a medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas, isto é:

$$n_f = \frac{n_a - n_s}{m} = \sum_m \frac{[(CaP/PABA)_m Cu(II)]}{m} \quad (3)$$

visto que a somatória estende em todas as espécies sobre a superfície. O número máximo de mols do complexo adsorvido $n_f^{\text{máx}}$ é igual ao valor de n_f quando a concentração de Cu(II) tende a infinito.

A adsorção do íon cobre divalente contido em solução, depende dos coeficientes de seletividade dos complexos formados com o ligante imobilizado na superfície. O equilíbrio de formação do complexo de cobre divalente com o composto intercalado foi estudado com base no modelo de Filippov (FILIPPOV, 1984; ROCHA, et. al, 2022).

A reação de formação do complexo na superfície pode ser representada genericamente pela equação 4:



sendo que z é a carga do íon metálico, Y é um ânion com carga unitária e R é o grupo ligante, eletricamente neutro, imobilizado na superfície do suporte.

No equilíbrio (5), pode ser aplicado uma relação do tipo:

$$\theta_n/(1-\theta_n) = \gamma_n C \quad (5)$$

sendo que θ_n é a fração de ligante ligado ao metal, sendo que $\theta_n = n n_f/N$; N é a concentração total do ligante imobilizado na superfície (mol/g); n é o número de ligantes suportados no composto intercalado e coordenado ao íon metálico; γ_n é o coeficiente de seletividade do complexo suportado.

$$\frac{1}{n_f} = \frac{\tilde{n}}{N \gamma_n C} + \frac{\tilde{n}}{N} \quad (6)$$

Considerando-se que o íon cobre divalente, quando adsorvido na superfície, pode formar complexos imobilizados com diferentes razões entre ele e o composto intercalado ancorado, que a concentração total do ligante imobilizado na superfície é igual ao somatório das concentrações de todas as espécies; (\tilde{n}) o número médio de ligantes suportados ligados ao íon metálico será:

$$\tilde{n} = \frac{[MRY_z] + 2[MR_2Y_z] + \dots + m[MR_mY_z]}{n_f} \quad (7)$$

A equação 6 pode ser escrita:

$$\frac{1}{n_f} = \frac{\tilde{n}}{N \Gamma_n C} + \frac{\tilde{n}}{N} \quad (8)$$

onde Γ_n é o coeficiente de seletividade igual a $\sum_{m=1}^n \gamma_m$

Estudo eletroquímico

Medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato 263A.EG&C PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl, dupla junção, Orion, modelos 90-02 ($E_o = 0,197$ V vs EPH) e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho utilizado para o estudo foi o eletrodo de pasta de carbono CaP/PABA e CaP/PABA/Cu(II). As pastas foram feitas misturando-se 25 mg do composto, 35 mg de grafite e uma gota de nujol.

Os eletrodos foram confeccionados colocando-se na extremidade de um tubo de

vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho.

Os eletrodos foram confeccionados colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho (Figura 01).



Figura 01. Esquema do eletrodo de trabalho.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As quantidades de cálcio e fósforo para o fosfato de cálcio foram 26,4 e 17,0 %, respectivamente. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 26,5 e 17,1 %. A fórmula molecular $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ foi proposta a partir dos resultados encontrados.

A quantidade de PABA intercalado no CaP foi de 6,35 % de átomos do nitrogênio, que corresponde $4,54 \text{ mmol g}^{-1}$. O mecanismo de intercalação do PABA nas camadas inorgânicas pressupõe a protonação dos centros básicos pelos grupos ácidos P-OH localizados na matriz inorgânica, em uma típica interação ácido-base. O esquema da intercalação para o PABA dentro da cavidade inorgânica é mostrado na Figura 02.

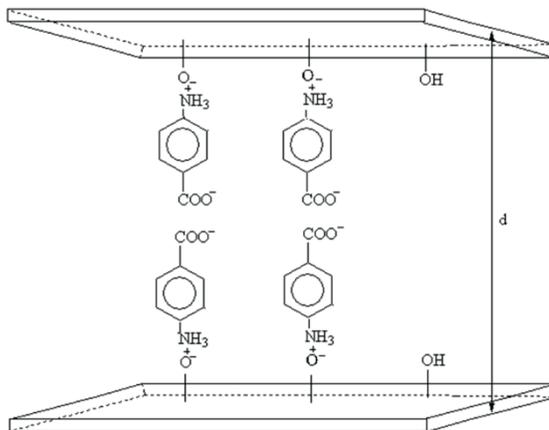


Figura 02. Representação esquemática do fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico.

Os difratogramas de raios X do fosfato de cálcio e intercalado com o ácido p-aminobenzóico apresentam picos finos indicando uma boa cristalinidade. O pico em $2\theta = 12,76^\circ$ relativo à primeira reflexão referente ao plano (002), informa que a distância interlamelar do fosfato de cálcio é igual a 697 pm (AIROLDI, LIMA, 2004). A distância interlamelar aumenta para 1570 pm quando o fosfato de cálcio é intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Um aumento de 873 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre na superfície interna do suporte inorgânico (Fig. 02).

As curvas termogravimétricas do CaP e intercalado com o PABA apresentam perda de massa em 635 K que corresponde a perda da amina quimicamente adsorvida e duas moléculas de água para a formação de pirofosfato de cálcio (MURAKAMI, 1992). A curva termogravimétrica para o CaP/PABA é idêntica ao do CaP, mostrando diferença na percentagem no estágio de decomposição, sendo maiores para o composto intercalado.

Isoterma de adsorção

Na Figura 03 encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico e na Figura 04 a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_i) foi de $1,75 \text{ mmol g}^{-1}$, o número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (\bar{n}) 4 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) $453 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

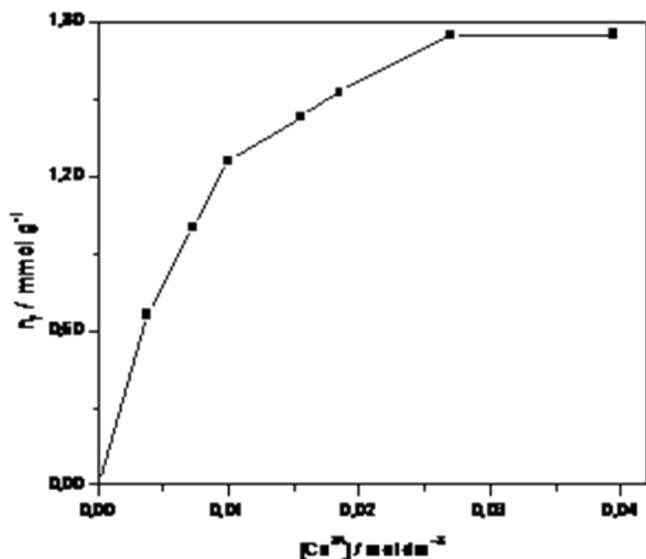


Figura 03. Isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/PABA, em solução etanólica, a 25 °C.

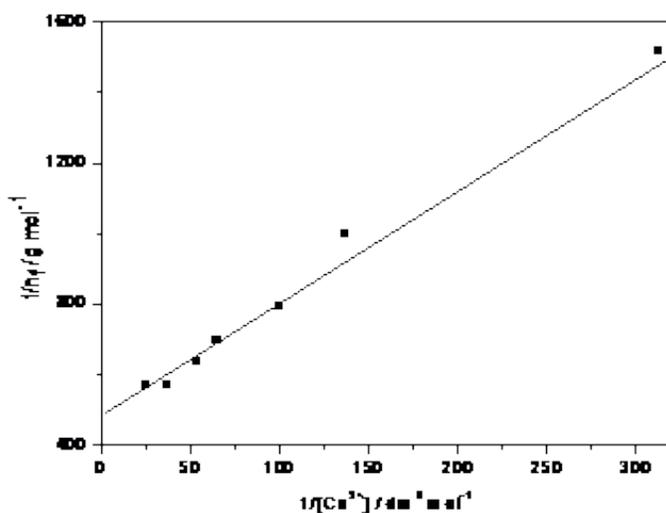
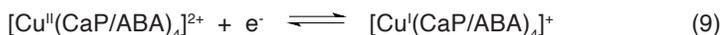


Figura 04. Forma linearizada da isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/PABA em solução etanólica.

Estudo eletroquímico

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V, sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaP/PABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto,

um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaP/PABA/Cu(II). Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de $E_m = 0,16$ V, sendo $E_m = (E_{p_c} + E_{p_a})/2$; E_{p_c} e E_{p_a} são os potenciais de pico catódico e anódico, respectivamente. Este potencial de pico anódico perto de zero é muito importante para o desenvolvimento de sensor/biosensor. Em comparação com alguns resultados obtidos, esta onda pode ser atribuída ao seguinte processo de transferência de elétron (BORGIO, et al., 1999):



A verificação da estabilidade química do complexo de cobre divalente sobre o CaP intercalado com o PABA, foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs ECS a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} com o eletrodo modificado imerso numa solução de tampão fosfato $0,11 \text{ mol dm}^{-3}$. Os resultados mostram que não há variação significativa antes de 100 ciclos redoxes, como mostrados na Figura 05. As intensidades de corrente de pico permaneceram constantes, logo o complexo de cobre divalente está aderido sobre o CaP intercalado com o PABA.

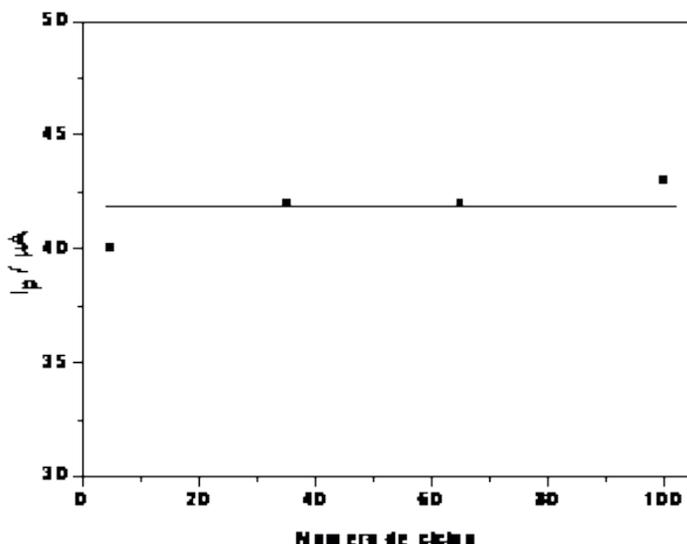


Figura 05. Gráfico de corrente de pico, I_p vs número de ciclos, para o eletrodo CaP/ABA/Cu(II), sob atmosfera de argônio. Eletrólito suporte: tampão fosfato $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.

A resposta de corrente de pico do eletrodo CaP/ABA/Cu(II) em vários ciclos voltamétricos apresentou uma dependência em relação ao aumento da velocidade de varredura. Através do gráfico I_p vs. $v^{1/2}$, observou-se uma dependência linear (Figura 06), que é característica de um comportamento similar àqueles associados com o processo

difusional (PANICE, et al., 2014). Sistemas eletroquímicos controlados por difusão, com cinética da reação limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi-infinita) apresentam uma relação linear das correntes de pico (I_p) em função a raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_p \times v^{1/2}$) (KUBOTA, et al., 1995).

A natureza do eletrólito suporte não produziu nenhuma influência significativa no E_m , cujos valores variaram entre 0,16 e 0,17 V. Os resultados mostraram que o eletrólito suporte interage com a superfície da matriz e não produz nenhuma mudança no potencial médio.

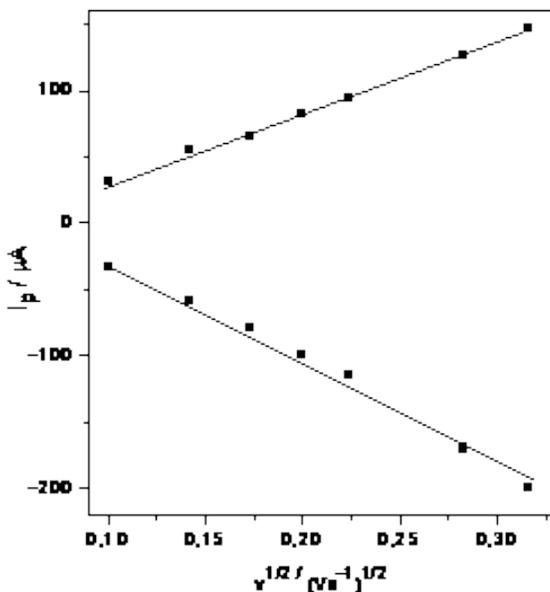


Figura 06. Gráfico de corrente de pico, I_p vs $v^{1/2}$, para o eletrodo CaP/PABA/Cu(II), sob atmosfera de argônio. Eletrólito suporte: tampão fosfato 0,10 mol dm^{-3} .

A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaP/ABA/Cu(II) é mostrado na Figura 07. A curva de voltametria cíclica na presença de $1,0 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} de solução de ácido ascórbico em pH 7,2 mostrou um considerável aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.

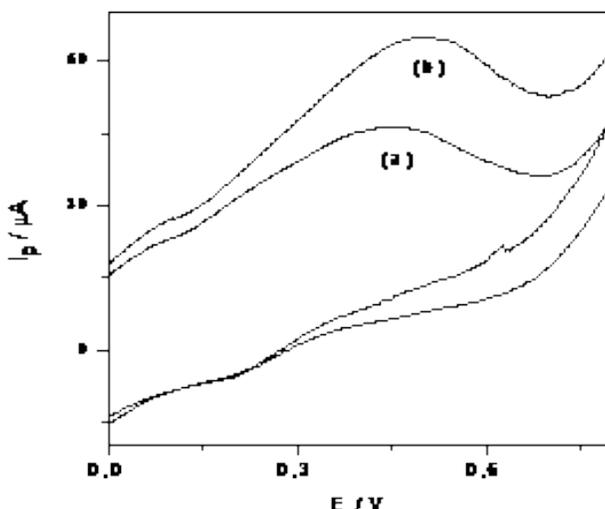


Figura 07. Voltamograma cíclico do eletrodo CaP/PABA/Cu(II) na ausência (a) e na presença de ácido ascórbico (b) (solução tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³ pH 7,2. Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹.

CONCLUSÕES

O CaP foi obtido e este apresentou-se cristalino e lamelar. Através da termogravimetria observaram-se perdas de massas relativas à saída de água e deixando o resíduo de pirofosfato de cálcio e no fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico. Quando o CaP é intercalado com o PABA há elevação da distância interlamelar para acomodação das moléculas

A análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaP/PABA adsorvida com cobre divalente. O complexo de cobre divalente foi imobilizado no CaP/PABA. Não observou lixiviação do complexo.. A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta do eletrodo. O potencial de pico anódico sob o qual o ácido ascórbico é oxidado utilizando-se o eletrodo CaP/PABA/Cu(II) é baixo. O eletrodo não apresentou mudanças em suas respostas após 100 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo é estável sob as condições de operação. Os resultados obtidos usando o presente eletrodo são muito bons considerando que outras espécies químicas interferem nos resultados. As vantagens em usar este eletrodo são principalmente a facilidade com que ele é preparado e também o pouco tempo de resposta que é gasto no procedimento analítico. Essas características fazem com que o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para ácido ascórbico.

REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. LIMA, C.B.A. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate. **Solid State Sciences**. v. 6, n.11, p. 1245-1250, 2004.

ALVES, F. L. SMICHOWSHI, P. FARIAS. S. MARRERO, J. ARRUDA, M. A. Z. Direct Analysis of Antarctic Krill by Slurry Sampling: Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. vol. 11, n. 4, p. 365-370, 2000.

BENETTI, M.A.G. DENISE, I.S. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A Construction of new sensors with copper and cobalt complexes anchored on organofunctionalized silica and their use for electrocatalytic oxidation of reagents of biological interest. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**. vol. 12, n. 2, p. 317-329, 2022.

BORGIO, C. A. COLPINI, L.M. S. FERRARI, R. COSTA, C.M.M. BAESSO, M.L. BENTO, A.C. Voltammetric response of a copper(II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode. **Analytica Chimica Acta**. vol. 385, n. 1-3, p. 103-109, 1999.

CLEARFIELD, A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. **Chemical Reviews**. vol. 88, n. 1, p. 125-148, 1988.

EDMONDS, T. E., **Chemical Sensors**, Glasgow: Blackie, New York: Chapman and Hall, 1988.

EVTUGYN, G. STOIKOV, A. I. I. BELJYAKOVA, S. V. SHAMAGSUMOVA, R. V. STOIKOVA, E. E. Yu, A. ZHUKOV A. ANTIPIN, I. S. Budnikov, H. C. Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiocalix[4]arene as neutral carrier. **Talanta**. vol. 71, n. 4, p. 1720-1727, 2007.

FILIPPOV, A.P. Model of reactions of complex formation by metal salts with electrically neutral ligands grafted to a surface. **Theoretical and Experimental Chemistry**. vol. 19, n. 4, p.427-433, 1984.

HRBÁČ, J. GREGOR, C. MACHOVÁ, M. KRÁLOVÁ, J. BYSTRON, T. CÍZ, M.. LOJEK, A. Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure. **Bioelectrochemistry**. v. 71, n. 1, p. 46-53, 2007.

KARIMI-MALEH, H. ENSAFI, A. A. ENSAFI, H. R. Ferrocenedicarboxylic acid modified carbon paste electrode: a sensor for electrocatalytic determination of hydrochlorothiazide. **Journal of Brazilian Chemical Society**. vol. 20, n. 5, p. 880-887, 2009.

KUBOTA, L.T. GUSHIKEM, Y. PEREZ, J. TANAKA, A.A. Electrochemical properties of iron phthalocyanine immobilized on titanium(IV) oxide coated on silica gel surface. **Langmuir**. vol. 11, n. 3, p. 1009-1013, 1995.

LAZARIN, A.M. BENETTI, M.A.G. SOARES, D.I. ALVES, G.G. PINTO, E.D.A. Construction of a New Sensor with Copper (II) Complex Anchored in Calcium Phosphate Intercalated with m-Aminobenzoic Acid and Their Application in Determination of Dopamine. **Journal of Transition Metal Complexes**. vol. 5, article ID 246139, p. 1-7, 2022.

MURAKAMI, Y. IMAI, H. Synthesis and Thermal Changes of Calcium Phenylphosphate and Calcium Phenylphosphonate. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. vol. 100, n. 1160, p. 439-443, 1992.

RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.

ROCHA, J. B. BENETTI, M. A. G. MATSUBARA, T. E. A. LAZARIN, A. M. Voltammetric determination of vitamin B₆ using carbon paste electrode with Cu(II) and intercalated in lamellar crystalline compound. **Brazilian Journal of Development**. vol. 8, n. 8, p. 54769-54779, 2022.

SILVA, C.F.N. LAZARIN, A.M. SERNAGLIA, R.L. ANDREOTTI, E.I.S. Synthesis, characterization and cation adsorption of p-aminobenzoic acid intercalated on calcium phosphate, **Materials Research Bulletin**. vol. 47, n. 6, p. 1539-1543, 2012.

PANIC, L. B. OLIVEIRA, E.A. MOLIN FILHO, R.A.D. OLIVEIRA, D.P. LAZARIN, A.M. ANDREOTTI, E.I.S. SERNAGLIA, R.L. GUSHIKEM, Y. Electrochemical properties of the hexacyanoferrate(II)-ruthenium(III) complex immobilized on silica gel surface chemically modified with zirconium(IV) oxide. **Materials Science and Engineering: B**. vol. 188, p. 78-83, 2014.

ZENG, H. JIANG, Y. XIE, G. YU, J. Polymer coated QCM sensor with modified electrode for the detection of DDVP. **Sensors and Actuators, B: Chemical**. vol. 122, n. 1, p. 1-6, 2007.

APPLICATION OF DEEP CONVOLUTIONAL NEURAL NETWORKS FOR ANALYSIS OF APPARENT DENSITY AND POROSITY OF IRON ORE PELLETS

Data de aceite: 02/05/2023

Rafael M. Campos

Dept. of Control and Automation
Engineering, Federal Institute of Espírito
Santo - IFES Serra
Serra - ES, Brasil

Gustavo M. de Almeida

Dept. of Control and Automation
Engineering, Federal Institute of Espírito
Santo - IFES Serra
Serra - ES, Brasil

ABSTRACT: The porosity and apparent density of iron ore pellets directly interfere with the blast furnace process and, therefore, need to be known to assist in its control and optimization. These characteristics are generally calculated using a pycnometer that uses mercury under pressure to fill the pores of the pellet. Considering the need to preserve the environment and the safety of operators, proposals were made to replace this process, but there are several complaints about the repeatability of results achieved, in addition to the time spent in preparing and executing these essays. At the same time, it is possible to observe a remarkable development in Computer Vision and Artificial Intelligence, mainly through

Convolutional Neural Networks, which can extract patterns from a set of images and detect these same patterns in images subsequently exposed to this network. In addition to performing classification and detection, the Mask R-CNN network can perform pixel-by-pixel segmentation of objects in images. In its evaluation, the network presented a significantly high mAP and accuracy, demonstrating a satisfactory result for the segmentation and obtaining of porosity and apparent density values, with results similar to the essays currently used.

KEYWORDS: Convolutional Neural Networks, Apparent Porosity, Computer Vision, Mask R-CNN, Artificial Intelligence.

1 | INTRODUCTION

Technological innovations make industrial processes increasingly agile, fast, efficient, and sustainable. In this context, the conservation of efficiency and sustainability in processes over time becomes crucial for companies.

The creation of ISO 14000, which deals with environmental management and auditing, and its required implementation in

Brazilian iron ore mining companies by customers of this product by the main foreign steel companies, is a reflection that environmental management is increasingly important, not only for the important environmental side but also for the economic one as stated by Oliveira et al. [1].

The porosity and apparent density values of iron ore pellets are key factors in the agglomeration and burning processes, belonging to the production stages of iron ore pellets, directly impacting the quality of these pellets. This same importance is analyzed when the pellets are used as raw material in a blast furnace process, directly interfering in it, as quoted by Fonseca [2].

Bayao et al. [3], described in the publication of their study on the influence of porosity on the quality of iron ore pellets, that this characteristic is a parameter that must be well controlled during the process, as this property has a strong influence on the index of reducibility and compressive strength, which are critical factors for the quality of pellets.

Still on the importance of the degree of porosity and its relationship with strength, Bayao et al. [3] claim that the strength of an iron ore pellet decreases with increasing porosity and if this porosity does not meet the criteria of the steel mills, the pellets can break during transport and loading on the blast furnace, reducing its permeability during the process and influencing the quality of the steelworks' final product.

The use of mercury in the process of checking the apparent porosity of an iron ore pellet, using a mercury-filled pycnometer, as described in ISO 15968 and JIS M 8719, does not follow current global needs for the environment, making the handling, reuse, packaging and disposal of pellets that have gone through these tests a complicated, dangerous and expensive task for companies that practice it in this way, as Y. Omori [4] mentions.

Considering the need to preserve the environment and even due to the development of new technologies, this process was replaced by others that do not use mercury, but other chemical elements and also water, but there are several reports and complaints regarding repeatability of results achieved in these tests using different elements, due to these being able to achieve different pore depths in the pellets as stated by Silva [5].

Ineffective results are also achieved when an operator, with the aid of a caliper, calculates the average diameter of the pellet with ten direct measurements and obtains its weight through a precision scale, reaching through these values and others previously known, the desired apparent density of the iron ore pellet, as also said by Silva [5].

While we observe the evolution of the tests used to analyze the porosity and apparent density of iron ore pellets, it is possible to observe a remarkable development in the field of Computer Vision and Artificial Intelligence, mainly through Convolutional Neural Networks. Through previous training, these Neural Networks can extract patterns and shapes from a set of training images and subsequently perform the detection of these same patterns, in images exposed to this network, classifying, and detecting objects present in them, according to Gonzaga and de Almeida [6].

The R-CNN Neural Mask Network developed by He et al. [7], increments the Faster R-CNN network of Ren et al. [8], developing an object mask in parallel to a bounding box, performing pixel-by-pixel segmentation of objects in images. The created mask fills the pixels of each detected object, creating segregation of it, with the others that are in the same static image or analyzed video frame.

The work proposes to present the use of a previously trained Mask R-CNN network to perform the segmentation of iron ore pellets. Through this segmentation and the weight of each pellet, achieve the porosity and apparent density values, with results similar to the tests described above, bringing more reliability to the processes of iron ore mining companies and their client companies, the steel mills.

This article is divided into five chapters. The first chapter contains a summary of the contextualization of the proposed problem. The second presents the theoretical framework used to support this research. Chapter three describes the methodology used in this research, describing the activities developed and the parameters used for its subsequent reproduction. In the fourth chapter, the results achieved will be presented and in the last chapter, the conclusions of the work will be offered, with the evaluation of the results and proposals for future work.

2 | THEORETICAL REFERENCES

2.1 Porosity and bulk density of iron ore pellets

Iron ore is the raw material used in the pig iron production process in a blast furnace. This iron ore is supplied in three different forms to steel companies: in the form of Sinter Feed, which goes through the sintering process and then goes to the blast furnace, the AF Granulate that goes straight to the process, and finally, the Pellet Feed, which goes through the entire pelletizing process, to be fed into the blast furnaces of the steel mills.

During the pelletizing process, the Pellet Feed and other agglomerating materials and mixed additives will go through several stages until reaching the pelletizing disc, in which they will take the form of small spherical pellets, which vary in size according to what is requested by the client steel companies, generally, around 8 to 18mm in diameter Valer [9].

After the pelletizing stage, the formed pellets are sent to the oven to be baked, removing much of the moisture gathered in the previous steps. During pellet cooking, the spaces previously occupied by moisture and air give way to "empty" spaces called pores.

The pores of iron ore pellets are "empty" or gas-filled spaces that may or may not be in contact with the surface of the material. When these spaces are not in contact with the surface, they are called closed pores and when they are, they are called open pores. Open pores are the most harmful to mechanical strength, as many fractures start from superficial

defects, as demonstrated by Bayao et al. [3]. Due to the decrease in pellet strength with the increase in the number of pores and its importance for transport processes and even for the blast furnace process, the porosity value of the pellets must be determined. The percentage occupied by pores in the volume of a pellet can be calculated using eq. (1), informed by Silva [5].

$$P = 100 \times \left(1 - \left(\frac{\text{Apparent Density}}{\text{Real Density}} \right) \right) \quad (1)$$

As well as the porosity, the Apparent Density of iron ore pellets also directly influences the process of a blast furnace and likewise needs to be checked before being supplied. According to Silva [5], the Apparent Density of an iron ore pellet is governed by eq. (2).

$$\text{Apparent Density} = \frac{\text{Weight}}{\text{Volume}} \quad (2)$$

The same author also adds that the Real Density corresponds to the real volume occupied by this pellet, disregarding the value of its porosity. The value of this density is based on the iron content of the batch of minerals and binders that form the pellet.

2.2 Convolutional Neural Networks and Their Further Developments

The Convolutional Networks of LeCun et al. [10], also known as Convolutional Neural Networks, or CNN, is a specialized type of Deep Neural Network, for processing data that can be formatted through unidimensional or multidimensional arrays such as images, which can be understood as a grid of pixels in two dimensions. In LeCun et al. [10], a multilayer Artificial Neural Network was developed, called LeNet-5 that could classify handwritten digits from small representations of patterns found in the images presented to the network.

Several developments after the work of LeCun et al. [10] are presented by Gu et al. [11]. The author mentions that since 2006, several methods have been developed to overcome the difficulties encountered in training deep CNN, but he mentions that the AlexNet Krizhevsky and Sutskever [12] network was the one that triggered the first improvements. This network was similar to LeCun et al. [10] LeNet-5 network, but with more layers. Also, according to Gu et al. [11], the ResNet network from He et al. [13], that won the ILSVRC 2015 competition is 20 times deeper than the AlexNet network from Krizhevsky and Sutskever [12] and 8 times deeper than the VGGNet developed by Simonyan and Zisserman [14]. The addition of layers to CNNs can improve the approximation of the network activation function to the target with greater non-linearity, achieving better representative characteristics of objects in the images presented to the network.

Girshick et al. [15] proposed a new CNN configuration in order to extract different regions from the same image. This configuration (Fig. 1) was named as Region-based Convolutional Neural Network (R-CNN), as it extracts from the analyzed images, around 2000 regions of interest, instead of trying to classify a huge amount of regions. Subsequently, these regions are analyzed by a CNN and the classification of each one of them will be

performed using supervised learning models (SVM). With the new configuration developed, the authors achieved results of 53.3% of mean Average Precision (mAP), a result that was more than 30% higher than the best value obtained by the other competitors of the VOC 2012.

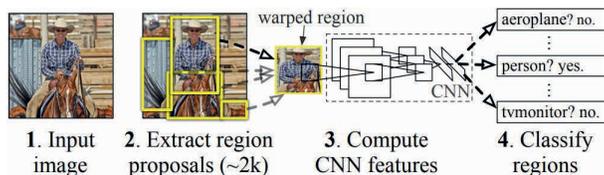


Figure 1. R-CNN model steps. Source: Girshick et al. [15].

The next work from Girshick [16] uses his previously mentioned work and others to obtain greater efficiency in object detection using Deep Convolutional Neural Networks. The previous model has several disadvantages, such as training performed in several stages, training with high processing cost, and high memory usage, in addition to slow object detection. The related disadvantages were solved by replacing the ConvNet that was renewed for each object analyzed by a SPPnet (Spatial Pyramid Pooling networks) that used a model of shared characteristics between the analyzed objects. Concerning his previous work, the new model from Girshick [16] employed several innovations to improve the training and testing speed, in addition to the accuracy in detecting the analyzed objects. This new model (Fig. 2) performed the training of the VGG16 network nine times faster and achieved higher mAP values in the VOC 2012 challenge, than his previous work.

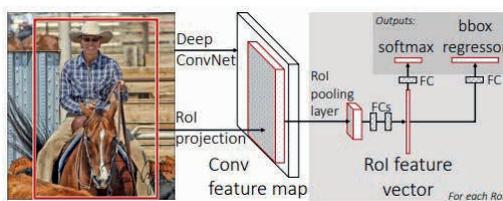


Figure 2. Fast R-CNN model architecture. Source: Girshick [16].

Ren et al. [8] made improvements to the Fast R-CNN model from Girshick [16] in order to achieve realtime object detection, thus developing the Faster R-CNN model. A large part of the reduction in the processing cost was achieved through the sharing of characteristics between the networks used and that was part of the Fast R-CNN set. This model almost achieved real-time detection, when it ignored the time spent creating the regions that would be analyzed, making this the bottleneck of detection systems. To deal with this bottleneck, the authors developed a network called Region Proposal Network (RPN) which intended

to share the convolutional layers with the networks that performed object detection. During the development of the work, the authors observed that the feature maps used by region detectors, such as the Fast R-CNN, could also be used to propose regions. Thus, with the inclusion of convolutional layers, the edges of each region were reduced, achieving a better result in object detection.

Taking advantage of the architecture of the Faster-RCNN model, He et al. [7] developed a new model capable of performing the isolation of objects from images presented to the network through filled pixel to pixel masks. This new model was known as Mask R-CNN and was used to develop this work.

2.3 Mask R-CNN

The method developed by He et al. [7], called Mask R-CNN, increments the Faster R-CNN network from Ren et al. [8] by developing an object mask in parallel with a bounding box. The mask created fills the pixels of the detected object, creating segregation between the others that are in the same static image or analyzed video frame. Although the Faster R-CNN by Ren et al. [8] is not designed to have a pixel-level alignment between the inputs and outputs of the network, a simple and quantization-free layer, called a RoIAlign, which faithfully preserves exact spatial locations. Although simple, this change can directly impact the improvement of mask accuracy with values between 10 to 50%. With all the improvements implemented, the new method outperformed all competitors in the 2016 COCO challenge, reaching rates of 5fps when running on a GPU (200ms per frame of video).

According to He et al. [7], the object detection system in images is formed by four distinct modules. The first of these modules perform the extraction of characteristics of each object in the images. The second is a CNN that creates Regions of Interest based on the outputs of the previous module, that is, through the features that were extracted previously. In the third module, the objects present in each Region of Interest generated in the second module are classified by a CNN. The last module is responsible for performing the segmentation of image objects, through a binary mask applied to each object.

3 | METHODOLOGY

For the application of deep convolutional neural networks for the apparent density analysis of iron ore pellets, a network based on the Mask R-CNN architecture by He et al. [7] was developed, using the learning transfer technique, and fine-tuning from Microsoft COCO dataset weights. The weights from this dataset were used as a starting point for developing our network weights during training, due to their proven robustness and popularity.

No dataset was publicly found for iron ore pellets, so it was necessary to develop a proprietary dataset containing 44 image files of iron ore pellets, presented individually or in groups. The image folder for training the neural network contains 36 images of pellets

taken from the internet. The folder used to validate the results, on the other hand, contains 8 images different from those described above, 5 of which belong to the samples that were used for comparison with the results of equipment in use, responsible for carrying out porosity and bulk density tests of a metallurgical laboratory of a mining company. The resolution of images ranges from 259x194 to 4000x2000 pixels. On each folder, an annotation file in JSON format was included, containing information on the positioning and segmentation of the iron ore pellets contained in each image used for training and validation. The annotations were performed using version 2.0.10 of the online tool, VGG Image Annotator (VIA) Dutta et al. [17].

For the development of the neural network algorithm, Google Collaboratory (Colab), an online platform based on the Jupyter Notebook tool, was used. This choice was due to the ease in implementing packages developed by third parties and access to the files of the neural network created, which could be cloned directly from GitHub servers and were hosted on Google Drive. In addition to these facilities, the tool provides limited access to segregated Google server GPUs for this purpose. At the time this work was written, most servers used Nvidia Tesla T4 model GPUs, which mainly allowed less time for training and making the necessary inferences during this development.

For the training of the developed Neural Network, 2000 epochs were performed with the model, which contains 181 instances of pellets in its dataset. Due to the small number of images in the originally created dataset, data augmentation techniques were used to increase the number of samples for network training. The techniques used subsequently allowed an increase in accuracy from 95% to values close to 98%.

The pellet samples (5 units) and the porosity reports containing the results of the tests carried out on each of these were provided by the Vale metallurgical laboratory, located in the city of Vitoria/ES, and the results were obtained using the equipment called manual porosimeter, manufactured by ControlVix. Sample data are shown in Table 1.

Sample	Diameter (pixels)	Diameter (mm)	Volume (cm ³)	Apparent Density (g/cm ³)	Porosity (%)
1	2,425	11,28	0,7508	3,2297	35,82
2	2,434	11,31	0,7582	3,2103	36,21
3	2,911	12,08	0,9224	3,1557	37,29
4	2,781	11,80	0,8604	3,2322	35,77
5	3,121	12,23	0,9585	3,2562	35,29

Table 1. Sample data provided.

After the detection and segmentation of the pellets present in each image exposed to the network (Fig. 3), diameter measurements were performed in pixels for each pellet. This value was transformed into millimeters, to obtain the actual diameter of the samples.

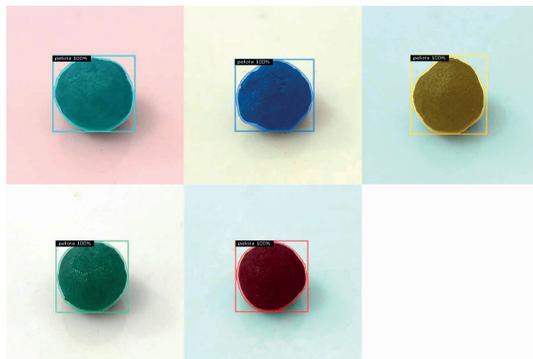


Figure 3. Pellet samples segmented by the Mask R-CNN network.

To obtain the value in millimeters represented by each pixel of the image, the image of a pellet with exactly 12mm in diameter was printed on a blank sheet. This printed image was presented to the network at a distance of 10cm from the camera lens, this being the same distance for obtaining the images of the samples. The image pellet was detected by the net, presenting a mean result of 0.117887mm/pixel.

Thus, this value was used to perform the calculations of apparent density and then porosity, through the formulas previously mentioned, so that it would be possible to directly compare the results with the equipment in use in the laboratories of the mining company in question. The weight values of each sample provided were checked using a precision scale and all these were confirmed.

To verify the results of the model applied to the study, the mean Average Precision (mAP) values will be used, defined by Tan [18], in addition to the accuracy and loss values. These values were automatically calculated by the proposed model during its execution.

4 | RESULTS

The execution of the 2000 epochs of training the model with the dataset described in the previous topic, were executed in 15.5 minutes on the Google Colab GPUs and the results of accuracy, loss, false positives and false negatives achieved, after the execution of the training, were quite favorable for the developed configuration (Fig. 4).

During the validation of images containing more than one pellet, the algorithm found mainly the pellets that were in the foreground and with their outline completely presented in the images. At first sight, this non-detection may represent an obstacle, but for this work, as we want to present and detect only one pellet in each image presented to the developed network, we will not have this concern.

As seen in the validation image example (Fig. 5), the pellets were segmented correctly and their diameter in pixels was calculated and presented by the network.

With the detection of the pixel diameter results obtained for each of the iron ore pellet

samples presented to the network, it was possible to calculate the actual diameter of each pellet in millimeters, then eq. 1 and 2 were

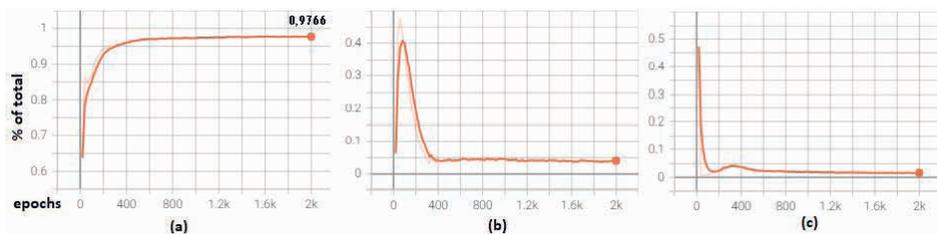


Figure 4. Graphs of (a) accuracy, (b) False Positives and (d) False Negatives of the network.

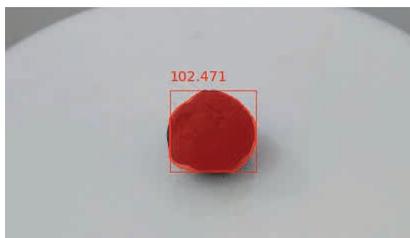


Figure 5. Image of sample segmented by the Mask R-CNN network, with diameter information in pixels of an iron ore pellet sample.

applied to obtain the percentage of Porosity and Apparent Density of the analyzed samples. The actual density value used to calculate Porosity was informed by the supplier of the samples, corresponding to 5.03226 g/cm^3 . The volume value was calculated using the sphere volume equation. The results achieved were presented in Table 2 and the relative errors in Table 3.

Sample	Diameter (pixels)	Diameter (mm)	Volume (cm^3)	Apparent Density (g/cm^3)	Porosity (%)
1	95.455	11.25	0.7461	3.2503	35.41
2	95.739	11.29	0.7528	3.2334	35.75
3	102.471	12.08	0.9230	3.1539	37.33
4	99.946	11.78	0.8564	3.2472	35.47
5	103.543	12.21	0.9523	3.2774	34.87

Table 2. Results Achieved Using the R-CNN Mask Network

Sample	Diameter (mm)	Volume (cm ³)	Apparent Density (g/cm ³)	Porosity (%)
1	-0.24%	-0.63%	0.64%	-1.14%
2	-0.21%	-0.71%	0.72%	-1.28%
3	0.00%	0.06%	-0.06%	0.10%
4	-0.15%	-0.46%	0.46%	-0.83%
5	-0.19%	-0.65%	0.65%	-1.18%

Table 3. Relative Errors

5 | CONCLUSIONS

Even with a small number of images, the developed dataset, allowed the Mask R-CNN network model to be trained to detect, segment, and correctly calculate the diameter of iron ore pellets that were exposed to the network, through static images, present in the dataset of validation. The network met the expectations, segmenting all pellet samples with more than 99% of accuracy during the validation. All relative errors measured were below the 1.3% range (Table 3).

For future work, it is suggested to expand the training and validation dataset, with the use of very different samples in format and size. For this expansion, images with different lighting and presentation should also be used, increasing the number of unique characteristics of the pellets, which could be learned by the model during training.

It is believed that the error presented in the pellet diameter values (Table 3) comes from the difference in methodology as the tests are performed on the equipment in use at the mining company. This equipment performs a simple average of the pellet diameters, through 60 images of each sample, distributed in 6 different positions. For future work, it is suggested that the calculation of the pellet diameter should also be an average of several positions of each sample since the pellets do not have a spherical shape that guarantees the calculation through only one image.

ACKNOWLEDGEMENTS

To the CAPES/FAPES Cooperation - Postgraduate Development Program - PDPG, through the project "TIC+TAC: Information and Communication Technology + Automation and Control Technology, Priority Intelligent Technologies," for the financial support of the research, by through FAPES/CNPq Notice No. 23/2018 - PRONEM (Term of Grant 133/2021 and Process No. 2021-CFT5C).

AUTHORSHIP STATEMENT

The authors hereby confirm that they are the sole liable persons responsible for the

authorship of this work, and that all material that has been herein included as part of the present paper is either the property (and authorship) of the authors, or has the permission of the owners to be included here.

REFERENCES

- [1] D. S. Oliveira, C. V. B. Nunes, de L. Jesus, and A. S. Loiola. *Impactos do Mercurio no Meio Ambiente e na Saude*. , vol. 5, 2011.
- [2] M. C. Fonseca. *Influencia da distribuicˆo ao granulom´etrica do pellet feed no processo de aglomeracˆo e na qualidade da pelota de minerio de ferro para reducˆo ao direta*. Dissertacˆo de Mestrado Ouro Preto/MG, 2004.
- [3] D. V. Bayao, R. A. L. Solˆe, J. J. Mendes, and von F. L. Krˆuger. e p. S. Assis, “Influencia da porosidade na qualidade de pelotas de minerio de ferro”, in *ABM Proceedings, Sˆo Paulo, dez* , pp. 152–164, 2018.
- [4] E. K. Y. Otori. A new method for measuring apparent volume of iron ore pellets in conjunction with determination of the swelling index., *isij int.*, vol. 24, nˆo 9. pp. 751–753, 1984.
- [5] G. M. Silva. Evoluçˆo da automacˆo em ensaios de porosidade em pelotas de minerio de ferro. in *ABM Proceedings, Sao Paulo, out* , pp. 273–281, 2019.
- [6] L. M. Gonzaga and de G. M. Almeida. Artificial intelligence usage for identifying automotive products. *CILAMCE XLI Ibero-Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering*, vol. 7, 2020.
- [7] K. He, G. Gkioxari, and P. Dollar. e r. Girshick, “Mask R-CNN”, [*cs*], *jan.*, vol. 2018, 2020.
- [8] S. Ren, K. He, and R. Girshick. e j. *Sun, Faster R-CNN: Towards Real-Time Object Detection with Region Proposal Networks*, [*cs*], *jan.*, vol. 2016, 2020.
- [9] Valer. *Curso de Mineracˆo - Mˆodulo IV - Pelotizacˆo e Uso de Minerio de Ferro na Siderurgia*, 2012.
- [10] Y. LeCun, B. Boser, J. S. Denker, D. Henderson, R. E. Howard, W. Hubbard, and L. D. Jackel. Backpropagation applied to handwritten zip code recognition. *Neural Computation*, vol. 1, n. 4, pp. 541–551, 1989.
- [11] J. Gu, Z. Wang, J. Kuen, L. Ma, A. Shahroudy, B. Shuai, T. Liu, X. Wang, L. Wang, G. Wang, J. Cai, and T. Chen. Recent advances in convolutional neural networks, 2017.
- [12] A. Krizhevsky and I. Sutskever. e g. E. Hinton, *ImageNet classification with deep convolutional neural networks*, *Commun. ACM*, vol. 60, pp. 84–90, 2017.
- [13] K. He, X. Zhang, and S. Ren. e j. In D. Residual, ed, *Sun*, pp. 770–778, in 2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Las Vegas, NV, USA, jun p. Learning for Image Recognition, 2016.
- [14] K. Simonyan and A. Zisserman. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *arXiv preprint arXiv:1409.1556*, 2014.

- [15] R. Girshick, J. Donahue, and T. Darrell. e j. Malik, *Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation*, [cs], out, vol. 2014, 2020.
- [16] R. Girshick. Fast r-cnn. In *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision*, pp. 1440– 1448, 2015.
- [17] A. Dutta, A. Gupta, and A. Zisserman. *VGG Image Annotator (VIA)*. University of, Oxford, 2018.
- [18] R. J. Tan. *Breaking down Mean Average Precision (mAP)*. Graduation conclusion work, NUS MTech, 2019.

ANALYSIS OF THE TEMPORAL AND TREND INCIDENCE OF FIRE IN CONSERVATION UNITS OF BRAZIL: REGIONAL DYNAMICS OF THE BRAZILIAN AMAZONIA

Data de aceite: 02/05/2023

Raimundo Vitor Santos Pereira

Discente em meteorologia na
Universidade Federal do Pará (UFPA),
Belém, Pará

Elisa Maria Valente do Vale

Discente em meteorologia na
Universidade Federal do Pará (UFPA),
Belém, Pará

Jefferson Inayan de Oliveira Souto

Doutorando em Ciências Ambientais na
Universidade Federal do Pará (PPGCA,
UFPA), Belém, Pará

over 30 years was approximately 4030.73 km² (23.96% of the territory) and for 2004-2007 6.21% (1044.84 km²), 2008-2011 of 3.62% (608.52 km²), 2012-2015 of 1.40% (236.24 km²). We can conclude that the fires are directly related to the replacement of vegetation cover by pastures in the APA Triunfo do Xingu, generating a great impact on biomass losses. Changes in land use were also responsible for a change in air temperature, increasing over the past few years.

KEYWORDS: Protected areas, Remote sensing, Fires, Amazonia, Climate.

ABSTRACT: Fires are causing major disturbances to forests in the Amazon. Its cause is related to the interaction between the climate and changes in land use and cover. A useful tool in this process is the quantification of spatial data, which through mapping can provide information for planning prevention policies. For this, data on land use and cover and deforestation were used from the MapBiomass project for APA Triunfo do Xingu between 1985 to 2019. The meteorological variables and fires were obtained from the Instituto Nacional de Meteorologia and BDQueimadas. With the results, the loss of vegetation cover

RESUMO: Os incêndios promovem grandes distúrbios às florestas na Amazônia. A sua causa está relacionada à interação entre o clima e as mudanças de uso e cobertura do solo. Uma ferramenta muito útil nesse processo é a quantificação de dados espaciais, que através do mapeamento pode fornecer informações para o planejamento de políticas de prevenção. Para isso, utilizou-se dados de uso e cobertura do solo e desmatamento foram obtidos do projeto MapBiomass para a APA Triunfo do Xingu entre 1985 a 2019. As variáveis meteorológicas e focos de calor foram obtidas do Instituto Nacional de

Meteorologia e BDQueimadas. Com os resultados, a perda de cobertura vegetal durante 30 anos foi de aproximadamente 4030,73 km² (23,96% do território) e para 2004-2007 de 6,21% (1044,84 km²), 2008-2011 de 3,62% (608,52 km²), 2012-2015 de 1,40% (236,24 km²). Assim podemos concluir que os incêndios estão diretamente relacionados a substituição da cobertura vegetal por pastagens na APA Triunfo do Xingu gerando grande impacto nas perdas de biomassa. As mudanças de uso do solo também foram responsáveis por uma alteração na temperatura do ar, aumentando no decorrer dos últimos anos.

PALAVRAS-CHAVE: Áreas protegidas, Sensoriamento Remoto, Focos de calor, Amazônia, Clima.

INTRODUCTION

Changes in land use of patterns are some of the factors that cause changes in climate in tropical regions (WARD et al., 2014; SPRACKLEN; GARCIA-CARRERAS, 2015; ZEMP et al., 2017). Deforestation and fires, for example, are present issues that directly impact the tropical climate (AYALA et al., 2016), such as increased temperature and reduced rainfall, causing greater sensitivity in ecosystems (SEDDON et al., 2016; GRIFFITHS et al., 2018).

In Amazon, the impact of forest loss related to deforestation can be of a similar magnitude to the warming effects of greenhouse gases (PIELKE et al., 2016). With the absence of forest cover, the processes that occur on the terrestrial surface are altered, including lower rates of evapotranspiration and the regulation of albedo on the ground, which affect the magnitude and form of energy transference to the atmosphere (LEJEUNE et al., 2014; DEVARAJU et al., 2015; DEBORTOLI et al., 2016; SILVA OLIVEIRA et al., 2018).

The proportion of latent and sensible heat is balanced by extensive forest areas, which are essential in maintaining the hydrological cycle, cloud formation and precipitation (SYKTUS; MCALPINE, 2016). Land use changes in the Amazon have become a global concern, mainly due to the frequency and intensity of forest fires affecting thousands of hectares of forests, being responsible for the emission of large amounts of carbon into the atmosphere and for losses in the stock of biomass. (SALES et al. 2015; SENIOR et al., 2017; SCOOT et al., 2018; CAMPOS et al. 2020).

Fires promote negative health impacts, economic losses and a threat to biodiversity (ANDRADE FILHO et al. 2017). An increase in the occurrence of fires in the Amazon would further worsen the scenario and compromise policies that seek to reduce the human contribution to climate change (SILVESTRINI et al. 2011). This is due to the fact that fire is widely used in the maintenance of pastures and in agricultural areas, which when it gets out of control, advance into the underlying forests, reaching large areas in years of extreme drought (TASKER; ARIMA, 2016; ARAGÃO et al. . 2018).

Fire usually reaches the forest from fires carried out to convert the forest into agriculture or pasture and to control weeds, but almost always outside the borders of interest

(LAWRENCE et al., 2015; SCHMIDT; ELOY, 2020). Furthermore, with the construction of new roads, remote areas of forest are accessed to expand slash-and-burn agriculture, forestry and livestock farming, consequently causing an increase in the potential conditions for fires to occur (SCOTT et al., 2018).

In view of this perspective, this work analyzes landscape changes, forest fires and their influence on meteorological conditions observed in the Triunfo do Xingu Environmental Protection Area between 2005 and 2015, considering the factors of anthropic and natural origin in temperature variation.

MAIN OBJECTIVES

The objectives of this study were (i) to map the landscape dynamics in the Triunfo do Xingu Environmental Protection Area (APA) for 30 years; (ii) Monitor the deforestation behavior and air temperature variation between 2005 and 2015.

MATERIALS AND METHODS

Study area

The APA Triunfo do Xingu is located in the State of Pará, created through State Decree in 2.612, in 4 of december of 2006, with a total area of 1,679,280.52 hectares with 65% of its area in the territorial portion of the municipality of São Félix do Xingu and 35% in the municipality of Altamira (ITERPA, 2017). It faces a great management challenge, among other factors, because it was created in an area of high population concentration, with great anthropic pressure (Figure 1), with a very degraded and altered territory, and many land conflicts, compared to the others. conservation units created in the Terra do Meio region (COSTA, 2013; IDEFLORBIO, 2017).

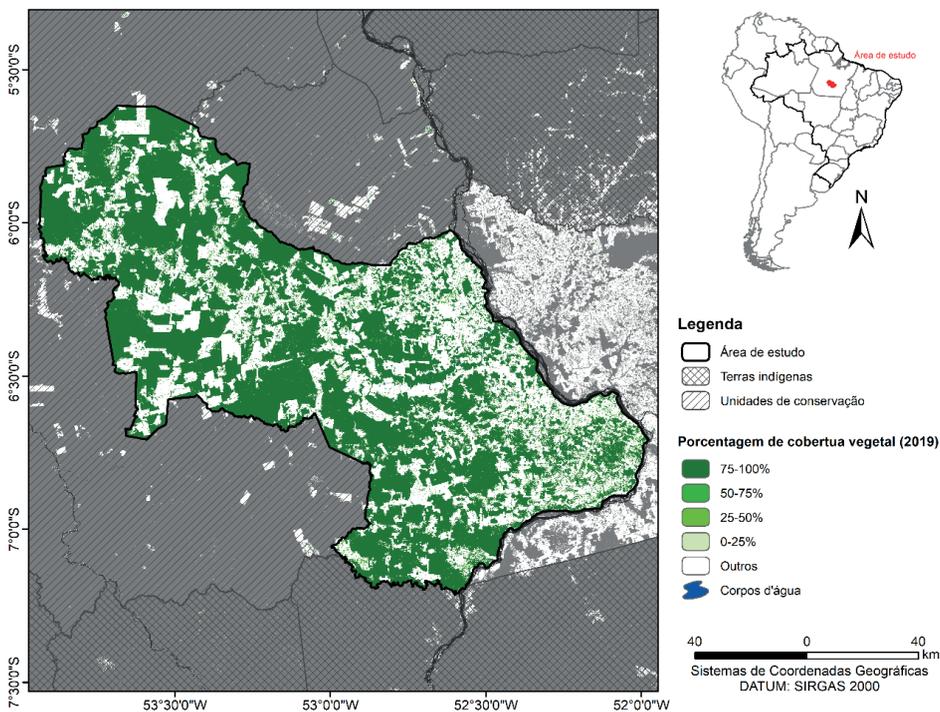


Figure 1: Study area location with percentage of vegetation cover based on the Global Forest Change Dataset (HANSEN et al., 2013).

Dynamics of Land Use and Coverage

An important and promising dataset for mapping agricultural and pasture areas and, consequently, vegetation cover is the MapBiomass project (MAPBIOMAS, 2020). MapBiomass provides Landsat-based maps of land use and land cover aggregated into 5 broad categories (and up to 25 detailed categories) from 1985 to 2019. In APA Triunfo do Xingu, classes are divided into: forest formation, grassland formation, pasture and water bodies.

From the land use and cover change database, a historical mapping of changes was carried out in the period from 1985 to 2015, and consequently, the creation of a more detailed map characterizing the areas of deforestation that encompass different periods: 2004 to 2007, 2008 to 2011, 2012 to 2015, and until 2019. Thus, enabling the identification and quantification of forest loss in each analysis period..

Hot spots

The data on hotspots were obtained from the Center for Weather Forecasting and Climatic Studies and the National Institute for Space Research (CPTEC, 2016; INPE, 2018) by the product called Burn Data Bank (BDqueimadas). Currently, CPTEC uses 31

environmental satellites (polar orbit and geostationary) to compose its observation network in South America (AS). The series of weather satellites are: NOAA, GOES, AQUA (EOS PM-1), TERRA (EOS AM-1), METEOSAT, ATSR and TRMM. These satellites perform orbital imaging across the country in the morning, afternoon, night and dawn. The time series of hotspots obtained from the Amazon corresponds to the period from 2005 to 2015.

RESULTS AND DISCUSSION

Change of use and coverage in APA Triunfo do Xingu

Figure 2 provides a summary of land use and land cover changes in the Triunfo do Xingu APA represented by four-year highlighted images (1985, 1995, 2005 and 2015). It is observed that the change in land cover in APA Triunfo do Xingu from 1985 to 2015 was extensive. A total of 4030.73 km² (23.96% of the territory) has undergone intense changes in the last 30 years. MapBiomass land use and land cover maps demonstrated the growing dynamics of human activities in the region that occurred from 2005 onwards, whose landscape changes included the expansion of pastures over the entire territory, as well as deforestation and forest fragmentation in protected areas, adjacent areas and indigenous lands (Figure 3).

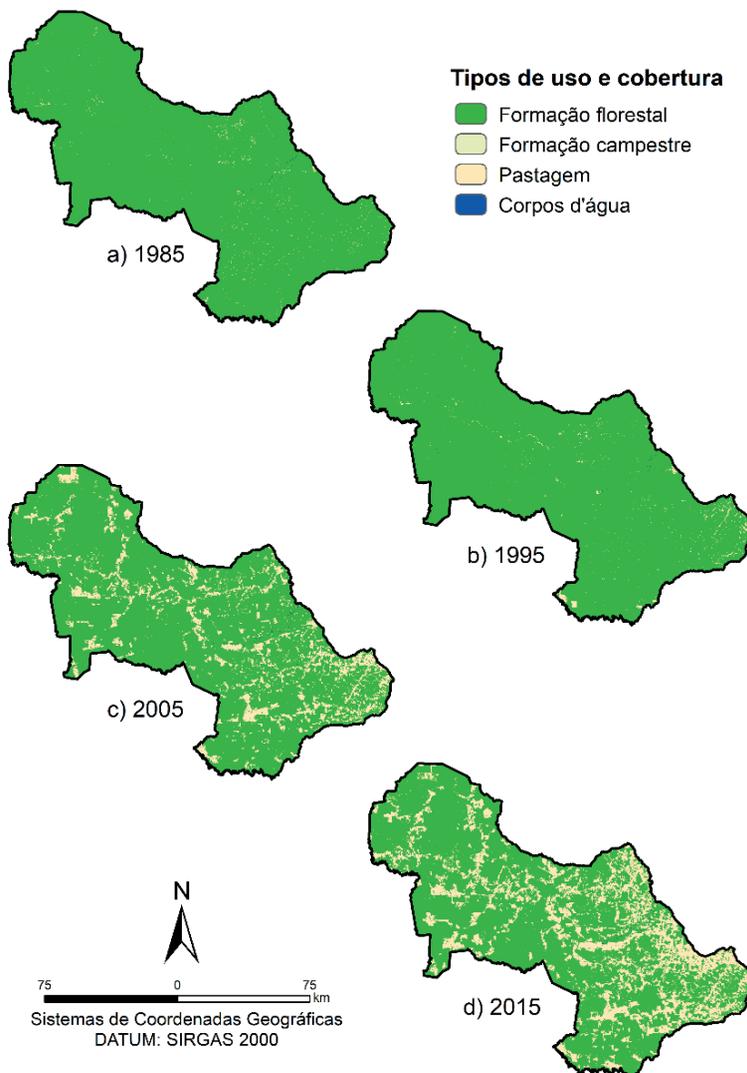


Figure 2: Map of the dynamics of use and coverage in APA Triunfo do Xingu for (a) 1985, (b) 1995, (c) 2005, and (d) 2015.

Considering the period between 2005 and 2015, the territory of the APA of Triunfo do Xingu showed a significant reduction in the percentage of the growing number of pastures with the implementation of the PPCDAm (Figure 3), demonstrating the effectiveness of inspection to address the anthropic causes of deforestation long-term. Among the areas of loss, the percentage of loss of vegetation cover in the year 2004 to 2007 was 6.21% (1044.84 km²), in 2008 to 2011 it was 3.62% (608.52 km²), in 2012 to 2015 was 1.40% (236.24 km²), meaning a gradual reduction of native forests between 2005 and 2015 (Figure 4). However, with the end of PPCDAm in mid-2015, the loss of vegetation cover intensified until 2019

with a loss of 6.32% (1063.72 km²), showing the importance of inspection with articulated actions for territorial land planning, environmental monitoring and control and promotion of sustainable production activities (WEST; FEARNISDE, 2021).

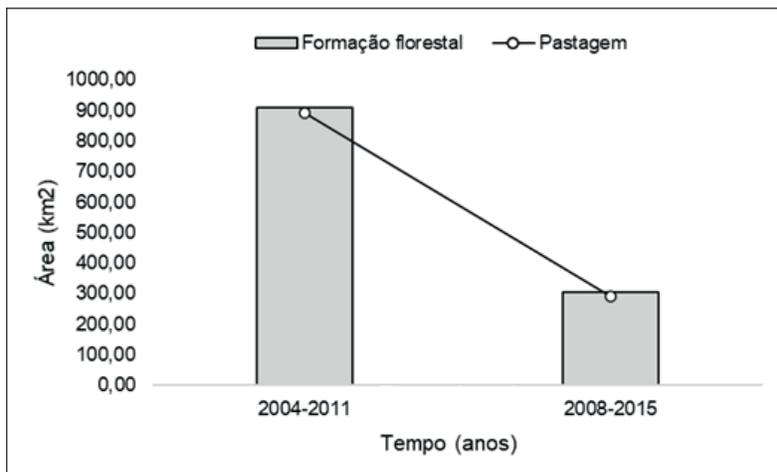


Figure 3: Difference between periods of loss of vegetation cover and gain of pasture in APA Triunfo do Xingu.

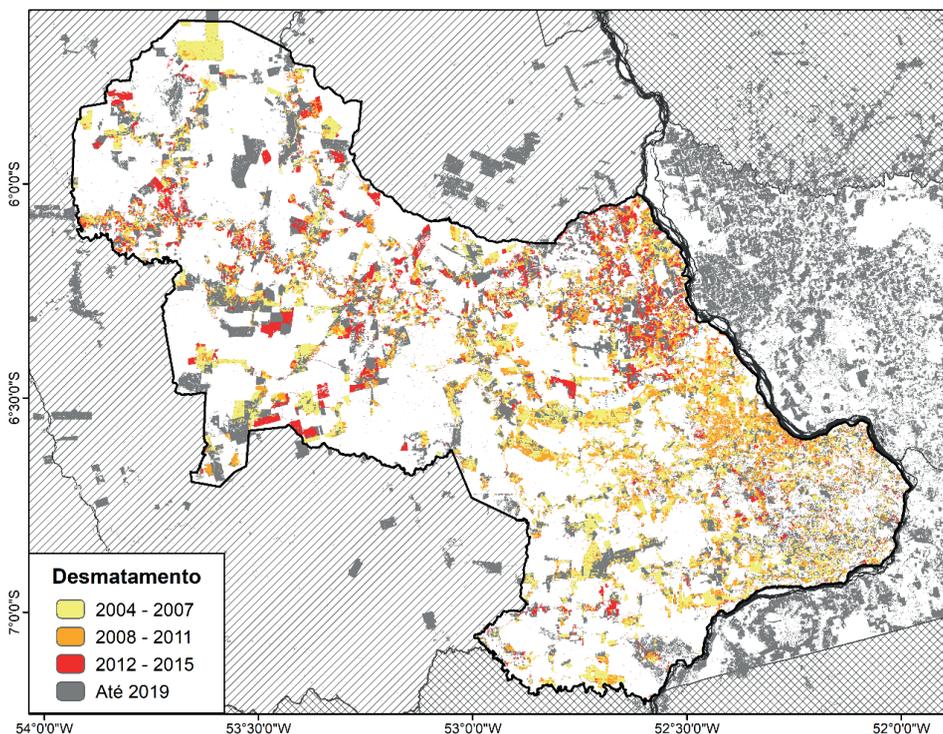


Figure 4: Characterization of deforested areas during the PPCDAm (2005 – 2015).

Changes in air temperature patterns and quantification of hotspots

It is observed that in Figure 5, the orbital monitoring of hotspots recorded a higher occurrence between the years 2005, 2007 and 2015. The temporal variability of hotspots ends up not being a continuous phenomenon, with years with greater concentration than in others, and the APA do Triunfo do Xingu, described by COSTA et al. (2017) is a territorial extension very pressured by human actions of all kinds, such as logging, extensive livestock, among others.

The year with the highest number of hotspots was also characterized by the greatest variation in air temperature, with 28.4°C, compared to the climatological average of 27.3°C. One of the local factors that may have influenced this increase in temperature is the lack of vegetation cover, which influences the prevailing weather conditions through the direct absorption and reflection of incident solar radiation, proven in several studies in the tropics (LORENZ; PITMAN, 2014; SWANN et al., 2015; HANIF et al., 2016; PITMAN; LORENZ, 2016; LOVEJOY; NOBRE, 2018).

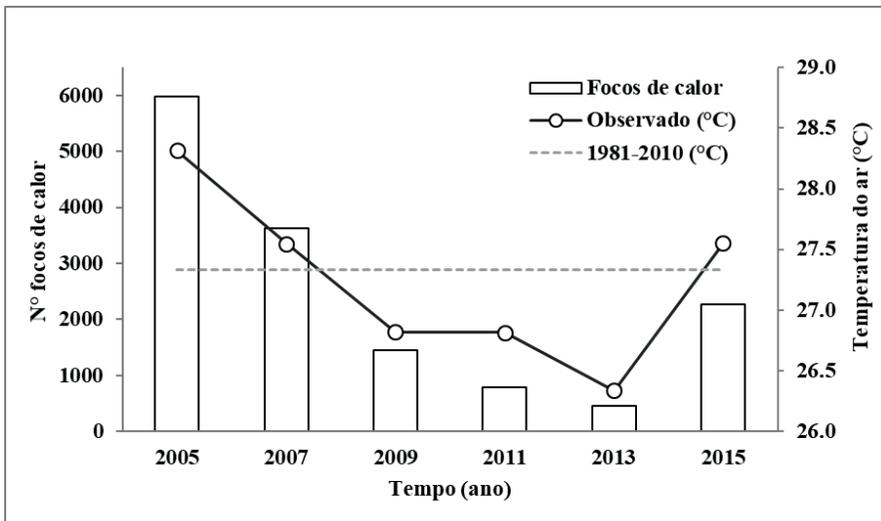


Figure 5: Occurrences of hotspots and air temperature variation, APA Triunfo do Xingu between 2005 and 2015.

It is also noticeable that one of the most important governance instruments at the federal level in Brazil, the Action Plan for the Prevention and Control of Deforestation in the Legal Amazon (PPCDAm) created in 2004, helped to promote a reduction in deforestation (Figure 4).), playing a significant role in containing environmental degradation in conservation units (MMA, 2013; ARIMA et al., 2014; ASSUNÇÃO et al., 2015; CUNHA et al., 2016). Authors such as Santoso et al. (2017) and Jiménez-Muñoz et al. (2016) also highlight that human actions associated with precipitation mechanisms influence the local climate,

as observed in 2015, during the occurrence of the El Niño event, classified as strong. This event was capable of causing scarcity of rain, low air humidity and high temperatures, since such action, associated with an increasing rate of hotspots and intense vegetation suppression, contributed to an increase in the annual variation of the temperature above normal, with 28.3°C over APA Triunfo do Xingu.

CONCLUSION

In this study, it was observed that the association of anthropogenic factors contributed to a high annual variation of air temperature in APA Triunfo do Xingu. This demonstrates that the influence of human actions causes an acceleration of impacts at an increasing rate with the removal of vegetation cover if preventive actions and monitoring of deforestation are not implemented, such as the PPCDAm.

Deforestation probably led to a change in the hydrological cycle of the protected area, causing a strong reduction in rainfall, explaining the high temperatures in 2005 and 2007 that were not influenced by precipitation mechanisms.

Therefore, the recycling of moisture must be considered as a key ecosystem service of the Amazon rainforest, in the maintenance of the local climate.

FINAL THANKS

The first author thanks the professors of the College of Meteorology and the Graduate Program in Environmental Sciences at the Federal University of Pará for their technical support and access to the laboratories. The authors would also like to thank the National Institute of Meteorology (INMET), MapBiomass and Google Earth Engine for free access to the data and platform.

REFERENCES

- ARIMA, E. Y., BARRETO, P., ARAÚJO, E., SOARES-FILHO, B. Public policies can reduce tropical deforestation: Lessons and challenges from Brazil. **Land Use Policy**, v. 41, n. 2, p. 465-473, 2014.
- ASSUNÇÃO, J., GANDOUR, C., ROCHA, R. Deforestation slowdown in the Brazilian Amazon: prices or policies? **Environment and Development Economics**, v. 20, n. 06, p. 697-722, 2015.
- AYALA, L. M., VAN EUPEN, M., ZHANG, G., PÉREZ-SOBA, M., MARTORANO, L. G., LISBOA, L. S., BELTRAO, N. E. Impact of agricultural expansion on water footprint in the Amazon under climate change scenarios. **Science of The Total Environment**, v. 569, n. 570, p. 1159-1173.
- CAMPOS, M. S., ADAMI, M., ARAÚJO, A. C. Analysis of surface albedo in oil palm and different land use and land cover in the Eastern Amazon. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 14, n. 2, p. 1-7, 2020. doi: 10.15900/0102-77863540071

COSTA, A. L. S; REIS, L. R. A contribuição da APA Triunfo do Xingu para o ordenamento fundiário da região da Terra do Meio, Estado do Pará. **Revista Ciências Agrárias**, v. 60, n. 1, p. 96 – 102, 2017.

CUNHA, F. A. F. DE S., BÖRNER, J., WUNDER, S., COSENZA, C. A. N., LUCENA, A. F. P. The implementation costs of forest conservation policies in Brazil. **Ecological Economics**, v. 130, n. 2, p. 209-220, 2016.

DEBORTOLI, N. S., DUBREUIL, V., HIROTA, M., FILHO, S. R., LINDOSO, D. P., NABUCET, J. Detecting deforestation impacts in Southern Amazonia rainfall using rain gauges. **International Journal of Climatology**, v. 37, n. 6, p. 2889-2900, 2016.

DEVARAJU, N., BALA, G., MODAK, A. Effects of large-scale deforestation on precipitation in the monsoon regions: Remote versus local effects. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 11, p. 3257-3262, 2015.

GRIFFITHS, P., JAKIMOW, B., HOSTERT, P. Reconstructing long term annual deforestation dynamics in Pará and Mato Grosso using the Landsat archive. **Remote Sensing of Environment**, v. 216, p. 497-513, 2018.

HANSEN, M. C., POTAPOV, P. V., MOORE, R., HANCHER, M., TURUBANOVA, S. A., TYUKAVINA, A., ... TOWNSHEND, J. R. G. High-Resolution Global Maps of 21st-Century Forest Cover Change. **Science**, v. 342, n. 6160, p. 850-853, 2013.

HANIF, M. F., MUSTAFA, M. R., HASHIM, A. M., YUSOF, K. W. Deforestation alters rainfall: a myth or reality. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 37, n. 012029, p. 1-10, 2016.

JIMÉNEZ-MUÑOZ, J. C., MATTAR, C., BARICHIVICH, J., SANTAMARÍA-ARTIGAS, A., TAKAHASHI, K., MALHI, Y., SOBRINO, J. A., VAN DER SCHRIER, G. Record-breaking warming and extreme drought in the Amazon rainforest during the course of El Niño 2015-2016. **Science Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2016.

LORENZ, R., PITMAN, A. J. Effect of land-atmosphere coupling strength on impacts from Amazonian deforestation. **Geophysical Research Letters**, v. 41, n. 16, p. 5987–5995, 2014.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL E DA BIODIVERSIDADE DO ESTADO DO PARÁ – IDEFLORBio. **As unidades de conservação estaduais**. Belém: IDEFLORBio, 2017. Disponível em: <<http://ideflorbio.pa.gov.br/unidades-de-conservacao/>>. Acesso: 03 out. 2018.

INSTITUTO DE TERRAS DO PARÁ – ITERPA. **Relatório de adesão ao CAR na APA Triunfo do Xingu**. Belém: Iterpa, 2017.

LAWRENCE, D., VANDECAR, K. Effects of tropical deforestation on climate and agriculture. **Nature Climate Change**, v. 5, n. 1, p. 27-36, 2015.

LEJEUNE, Q., DAVIN, E. L., GUILLOD, B. P., SENEVIRATNE, S. I. Influence of Amazonian deforestation on the future evolution of regional surface fluxes, circulation, surface temperature and precipitation. **Climate Dynamics**, v. 44, n. 9, p. 2769-2786, 2014.

LOVEJOY, T. E., NOBRE, C. Amazon Tipping Point. **Science Advances**, v. 4, n. 2, p. eaat2340, 2018.

MMA (Brazilian Ministry of the Environment), 2013. **Action plan for prevention and control of deforestation in the Brazilian Legal Amazon (PPCDAm)**. 3rd phase (2012- 2015). Targeting Sustainable Use and Forest Conservation. MMA, Brasília

PIELKE, R. A., MAHMOOD, R., MCALPINE, C. Land's complex role in climate change. **Physics Today**, v. 69, n. 11, p. 40-46, 2016.

PITMAN, A. J., LORENZ, R. Scale dependence of the simulated impact of Amazonian deforestation on regional climate. **Environmental Research Letters**, v. 11, n. 9, p. 094025, 2016.

SALES, D. C., COSTA, A. A., SILVA, E. M. DA, VASCONCELOS JÚNIOR, F. DAS C., CAVALCANTE, A. DE M. B., MEDEIROS, S. DE S., ... PEREIRA, J. M. R. Projeções de mudanças na precipitação e temperatura no nordeste brasileiro utilizando a técnica de downscaling dinâmico. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 30, n. 4, p. 435–456, 2015. doi:10.1590/0102-778620140075

SANTOSO, A., MCPHADEN, M. J., CAI, W. The defining characteristics of ENSO extremes and the Strong 2015/2016 El Niño. **Reviews of Geophysics**, v. 55, n. 1, p. 1079-1129, 2017.

SCOTT, C. E., MONKS, S. A., SPRACKLEN, D. V., ARNOLD, S. R., FORSTER, P. M., RAP, A., ... WILSON, C. Impact on short-lived climate forcers increases projected warming due to deforestation. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2018.

SEDDON, A. W. R., MACIAS-FAURIA, M., LONG, P. R., BENZ, D., WILLIS, K. J. Sensitivity of global terrestrial ecosystems to climate variability. **Nature**, v. 531, n. 7593, p. 229-232, 2016.

SENIOR, R. A., HILL, J. K., GONZÁLEZ DEL PLIEGO, P., GOODE, L. K., EDWARDS, D. P. A pantropical analysis of the impacts of forest degradation and conversion on local temperature. **Ecology and Evolution**, v. 7, n. 19, p. 7897-7908, 2017.

SILVA OLIVEIRA, B., CARIA MORAES, E., CARRASCO-BENAVIDES, M., BERTANI, G., & AUGUSTO VEROLA MATAVELI, G. Improved Albedo Estimates Implemented in the METRIC Model for Modeling Energy Balance Fluxes and Evapotranspiration over Agricultural and Natural Areas in the Brazilian Cerrado. **Remote Sensing**, v. 10, n. 8, p. 11-18. doi:10.3390/rs10081181

SOARES-FILHO, B., RODRIGUES, H., FOLLADOR, M. A hybrid analytical-heuristic method for calibrating land-use change models. **Environmental Modelling & Software**, v. 43, p. 80-87, 2013.

SPRACKLEN, D. V., GARCIA-CARRERAS, L. The impact of Amazonian deforestation on Amazon basin rainfall. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 21, p. 9546-9552, 2015.

SYKTUS, J. I., MCALPINE, C. A. More than carbon sequestration: Biophysical climate benefits of restored savanna woodlands. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, 2016.

SWANN, A. L. S., LONGO, M., KNOX, R. G., LEE, E., MOORCROFT, P. R. Future deforestation in the Amazon and consequences for South American climate. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 21, n. 215, p. 12-24, 2015.

WARD, D. S., MAHOWALD, N. M., KLOSTER, S. Potential climate forcing of land use and land cover change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 14, n. 23, p. 12701–12724, 2014.

WEST, T. A. P., FEARNSIDE, P. M. Brazil's conservation reform and the reduction of deforestation in Amazonia. *Land Use Policy*, v. 100, n. 2, p. 1-12, 2021. doi:10.1016/j.landusepol.2020.105072

XAVIER, A.C., SCANLON, B.R., KING, C.W. Conjunto de dados de variáveis meteorológicas diárias no Brasil (1980-2013). **CLIMA Policy Brief #2**, Centro Clima/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 4 p., 2016.

ZEMP, D. C., SCHLEUSSNER, C.-F., BARBOSA, H. M. J., RAMMIG, A. Deforestation effects on Amazon forest resilience. **Geophysical Research Letters**, v. 44, n. 12, p. 6182-6190, 2017.

AValiação QUANTITATIVA DA DEGRADAÇÃO DE COBERTURA VEGETAL ATRAVÉS DE PARÂMETROS BIOFÍSICOS PARA O SEMIÁRIDO PERNAMBUCANO

Data de submissão: 14/04/2023

Data de aceite: 02/05/2023

José Galdino de Oliveira Júnior

Doutorando em Engenharia Agrícola,
FEAGRI/UNICAMP, Campinas – SP
<https://orcid.org/0000-0002-2936-2369>

Pabrício Marcos Oliveira Lopes

Meteorologista e Físico, MSc. em
meteorologia, Dr. em Sensoriamento
Remoto, Professor associado, DEPA /
UFRPE, Recife – PE
<https://orcid.org/0000-0002-8268-747X>

Cristina Rodrigues Nascimento

Enga. Agrônoma, MSc e Dra. em
Engenharia Agrícola, Professora
associada, DEPA / UFRPE, Recife – PE
<https://orcid.org/0000-0003-0587-9256>

Geber Barbosa de Albuquerque Moura

Meteorologista, MSc. em meteorologia,
Doutor em Oceanografia, Professor
Titular, DEPA / UFRPE, Recife – PE
<http://orcid.org/0000-0001-9073-8145>

Diego Rosyur Castro Manrique

Eng. Agrícola, Mestre em Engenharia
Agrícola, DEAGRI / UFRPE, Recife – PE

Julyane Silva Mendes Polycarpo

Enga. Agrícola e Ambiental, Mestra em
Engenharia Ambiental, PPEAMB / UFRPE,
Recife – PE
<https://orcid.org/0000-0001-7226-3019>

RESUMO: A Caatinga é considerada mundialmente como um ecossistema singular, mesmo diante de características climáticas adversas como o regime pluvial anual irregular. Aliado à esta situação, tal bioma vem sendo degradado progressivamente pela ação antrópica desde o período colonial do País sem práticas adequadas ao desenvolvimento sustentável. Nesse âmbito, o objetivo desse estudo foi apresentar uma forma quantitativa de avaliação do grau de degradação da cobertura vegetal existente em uma área de Caatinga em Pernambuco, especificadamente, na microbacia do Rio Terra Nova (de aproximadamente 562.647 ha) para o ano de 2019; a partir de uma correlação linear entre o albedo de superfície, o NDVI e a Tasseled Cap Transformation (TCT), todos originados de dados do satélite Sentinel-2A. Por meio da análise dos resultados, pôde-se notar que houve a ocorrência de duas correlações negativas expressivas: uma entre o albedo e o Wetness ($R^2 = 0.6982$) e outra relacionada ao Brightness e o Wetness ($R^2 = 0.7317$), o que reforçou a influência da precipitação sobre a vegetação da Caatinga para com o processo de degradação ambiental. Para ambas as correlações, foram gerados os

seus respectivos índices de degradação de cobertura vegetal, os quais foram capazes de delimitar a área de estudo em regiões com degradação inexistente (21,43% e 21,02%); degradação baixa (36,98% e 37,78%), degradação média (28,64% e 28,37%) e degradação alta (12,13% e 12,01%), respectivamente. Quanto à acurácia estatística, tais mapeamentos alcançaram consecutivamente os índices Kappa de 0,8427 e 0,8496 e as exatidões globais de 88,20% e 88,72%, o que demonstrou que ambos os índices apresentam uma boa aplicabilidade para estudos futuros ligados à análise do nível de degradação ambiental existente em áreas de Caatinga.

PALAVRAS-CHAVE: Caatinga; Tasseled Cap Transformation; Albedo de superfície.

QUANTITATIVE EVALUATION OF VEGETABLE COVERAGE DEGRADATION THROUGH BIOPHYSICAL PARAMETERS FOR PERNAMBUCANO SEMIARID

ABSTRACT: Caatinga is considered worldwide as a unique ecosystem, even in the face of adverse climatic characteristics such as irregular annual rainfall. Allied to this situation, this biome has been progressively degraded by anthropic action since the country's colonial period without adequate practices for sustainable development. In this context, the objective of this study was to present a quantitative way of evaluating the degree of degradation of the existing vegetation cover in an area of Caatinga in Pernambuco, specifically, in the Terra Nova River microbasin (approximately 562,647 ha) for the year 2019; from a linear correlation between surface albedo, NDVI and Tasseled Cap Transformation (TCT), all sourced from Sentinel-2A satellite data. Through the analysis of the results, it could be noted that there were two significant negative correlations: one between albedo and Wetness ($R^2 = 0.6982$) and another related to Brightness and Wetness ($R^2 = 0.7317$), which reinforced the influence of precipitation on the vegetation of the Caatinga towards the process of environmental degradation. For both correlations, their respective vegetation cover degradation indexes were generated, which were able to delimit the study area in regions with inexistant degradation (21.43% and 21.02%); low degradation (36.98% and 37.78%), medium degradation (28.64% and 28.37%) and high degradation (12.13% and 12.01%), respectively. As for statistical accuracy, such mappings consecutively reached Kappa indices of 0.8427 and 0.8496 and global accuracy of 88.20% and 88.72%, which showed that both indices have a good applicability for future related studies to the analysis of the level of environmental degradation existing in areas of Caatinga.

KEYWORDS: Caatinga; Tasseled Cap Transformation; Surface albedo.

1 | INTRODUÇÃO

A Caatinga é o tipo de vegetação predominante na região semiárida nordestina do Brasil e, caracteriza-se por apresentar uma ampla variedade de espécimes florísticos e faunísticos unicamente encontrados nesse bioma, mesmo diante de uma irregularidade pluviométrica anual acentuada (SILVA et al, 2020). Em contrapartida, tal ecossistema é ameaçado historicamente pela degradação ambiental causada, principalmente, pela ação antrópica, através de práticas como o extrativismo para subsistência ou a expansão das áreas agrícolas (ALBUQUERQUE, LOMBARDI NETO & SRINIVASAN, 2001; RIBEIRO

et al., 2015; LUCENA, WANDERLEY & NÓBREGA, 2016). Fato este, que está gerando efeitos nocivos ao meio ambiente cada vez mais intensos devido às mudanças climáticas ocorrida em todo o mundo (RIBEIRO et al., 2016).

Entre tais processos de degradação ambiental, o mais comumente encontrado em regiões áridas e semiáridas como a Caatinga é a desertificação, que pode ser caracterizada como o conjunto de alterações ambientais (diminuição e/ou alteração da vegetação nativa, aumento da erosão do solo, salinização do solo, etc.) que propiciam a escassez dos recursos naturais presentes em um determinado local (SOUZA, MENEZES & ARTIGAS, 2015; MARTINS et al., 2019). Contudo, diversos são os exemplos encontrados na literatura de estudos que correlacionam a eficácia da discriminação do processo de desertificação em uma escala espaço-temporal através da análise de dados oriundos do sensoriamento remoto (CHAVES et al., 2015; LAMCHIN et al., 2016; SILVA et al., 2018; SILVA et al., 2020).

Em específico, o emprego de índices de vegetação aliados ao albedo de superfície como indicador do grau de desertificação de uma determinada área tem demonstrado ser uma eficaz ferramenta de análise deste tipo de degradação ambiental em regiões áridas e semiáridas (MA et al., 2011; PAN; LI, 2013; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018; WEI et al., 2018; SILVA et al., 2020). Visto que, a diminuição da cobertura vegetal acarreta na maior exposição do solo à radiação solar e conseqüentemente no aumento da sua capacidade de reflexão dos raios solares, expressando assim, uma correlação negativa entre esses dois tipos de alvos superficiais (MA et al., 2011; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018).

Nesse âmbito, Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) propuseram um modelo de índice de desertificação baseado na relação linear existente entre o albedo de superfície, o Tasseled Cap Transformation (TCT) e o NDVI, o qual demonstrou-se ser bastante eficiente para discriminação do processo de degradação em áreas de clima árido e semiárido.

Portanto, o objetivo desse estudo foi avaliar a eficácia dessa metodologia para a determinação quantitativa do grau de degradação de cobertura vegetal ocorrido em uma área composta pelo Bioma Caatinga para o ano de 2019, visando à utilização desta em estudos futuros ligados a essa temática ambiental. Visto que, tal vegetação também se encontra inserida no clima semiárido, mesmo apresentando características edafoclimáticas diferentes em comparação a outras regiões de clima árido e semiárido ao redor do mundo.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

A região analisada no estudo abrange uma área de aproximadamente 562.647 ha e está localizada entre as coordenadas 7°45'00" S e 8°30'00" S a 38°45'00" O e 39°30'00" O, sendo assim, pertencente à microbacia hidrográfica do Rio Terra Nova - Unidade de Planejamento Hídrico, de acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2017) (Figura

1). Essa bacia é composta principalmente por três municípios: Terra Nova, Salgueiro e Cabrobó. Esta região apresenta pluviosidade e temperatura médias anuais variantes de 400 a 750 mm e 24 a 26° C, respectivamente (ALVARES et al., 2013; FUNK et al., 2015).

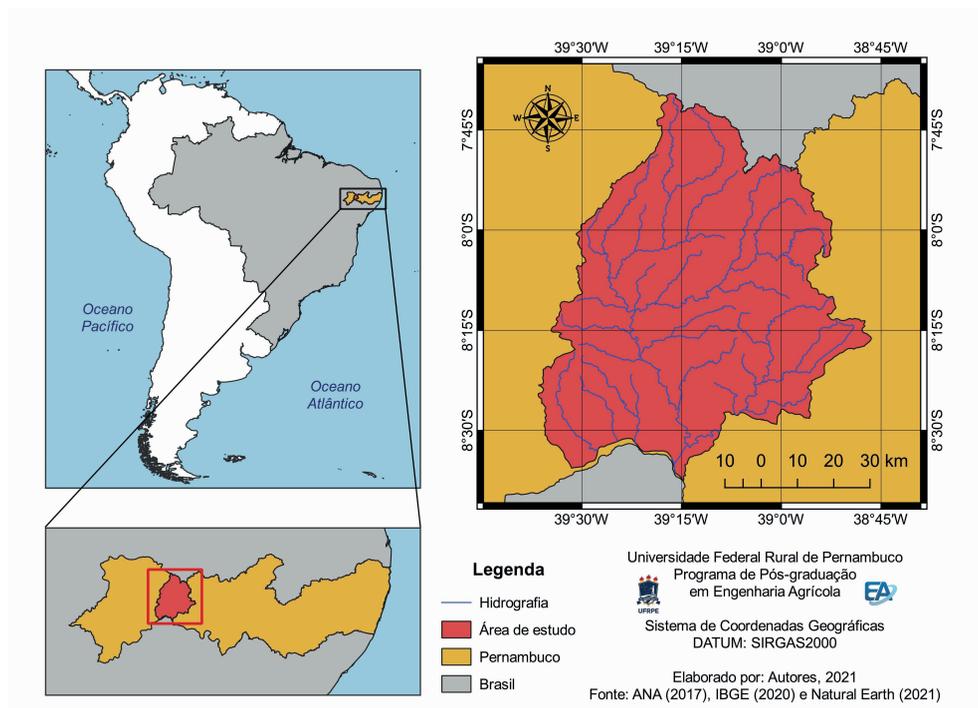


FIGURA 1. Localização espacial da área de estudo.

Os dados orbitais foram extraídos da plataforma digital do United States Geology Survey – USGS (<https://earthexplorer.usgs.gov/>), onde foram filtradas quatro imagens originadas do satélite Sentinel-2A referentes à localização da área de estudo (cenas T24MWS, T24LWR, T24MVS e T24LVR) entre os dias 05 e 15 de novembro de 2019. Os requisitos para a escolha desses dados foram o percentual de cobertura de nuvens e período de escassez hídrica (estágio temporal em que a região estaria mais propensa a mudanças ambientais, como as alterações da cobertura vegetal e das características físico-hídricas do solo), como proposto por Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) e Silva et al. (2020).

Todo o processamento digital dos dados ocorreu nos softwares QGIS (versão 3.10.9), SAGA (versão 2.3.2) e Microsoft Excel 2010, e consistiu das etapas de pré-processamento digital, cálculo dos parâmetros biofísicos analisados, obtenção do índice quantitativo de degradação e análise da acurácia dos resultados encontrados no estudo.

Primeiramente, todas as imagens orbitais passaram pelo procedimento de

correção radiométrica e atmosférica no plugin SCP (Semi-Automatic Classification Plugin), complemento específico do software QGIS, para conversão dos valores brutos desses dados orbitais (oriundos em números digitais – ND) em valores de refletância de superfície pelo método DOS – Dark Object Substraction (CHAVEZ JR, 1996; CONGEDO, 2020).

Posteriormente, as bandas B11 e B12 foram redimensionadas espacialmente para a dimensão de 10 m, visando à consistência dos dados para a análise dos resultados (LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018; SHI; XU, 2019).

Foram utilizados os seguintes parâmetros biofísicos nesta análise geoespacial: Albedo de superfície (eq. 1) e NDVI (eq. 2). A equação para o albedo de superfície consistiu em uma adaptação do método de Liang (2001) baseada em estudos recentes (NAEGELI et al., 2017; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018). O NDVI foi proposto por Rouse et al. (1973) e caracteriza-se principalmente por apresentar alta sensibilidade a mudanças sazonais e interanuais no desenvolvimento e na atividade da vegetação, como também, a variações do substrato presente sob o dossel foliar (JENSEN, 2011).

Aliando essa capacidade do NDVI ao fato do albedo ser um importante indicador para a determinação do balanço de energia e das mudanças microclimatológicas, tem-se aí um meio eficaz de detectar o grau de degradação da cobertura vegetal ocorrido em áreas áridas e semiáridas (MA et al., 2011; LAMCHIN et al., 2016; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018).

$$\alpha_{sup} = \frac{(0.356\rho_2+0.130\rho_4+0.373\rho_8+0.085\rho_{11}+0.072\rho_{12}-0.018)}{1.016} \quad (1)$$

$$NDVI = \frac{\rho_8-\rho_4}{\rho_8+\rho_4} \quad (2)$$

Em que:

α_{sup} – Albedo de superfície;

$\rho_2, \rho_4, \rho_8, \rho_{11}$ e ρ_{12} – Refletâncias das bandas espectrais B2, B4, B8, B11 e B12 do satélite Sentinel-2A, respectivamente.

A Tasseled Cap Transformation (TCT) consiste em um índice de vegetação global que foi desenvolvido por Kauth e Thomas (1976) a partir de imagens do Landsat 5/MSS, com o intuito de produzir uma transformação ortogonal dos valores dos pixels de uma imagem orbital e subdividi-los em quatro espaços dimensionais: índice de brilho do solo (Brightness), índice do vigor da vegetação (Greenness), índice do material amarelo (Yellow stuff), e inespecífico (None-such).

De acordo com o que foi proposto Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) e Shi & Xu (2019), foi gerado um TCT baseado em três indicadores espectrais: Brightness (índice do brilho do solo e ausência da vegetação), Greenness (índice do vigor e de diferentes coberturas da vegetação) e Wetness (índice da umidade do solo). Os coeficientes necessários a essa transformação linear encontram-se expressos na Tabela 2 (SHI; XU, 2019).

Coefficientes do Tasseled Cap Transformation (TCT)

TCT	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_8	ρ_{11}	ρ_{12}
Brightness	0.3510	0.3813	0.3437	0.7196	0.2396	0.1949
Greenness	-0.3599	-0.3533	-0.4734	0.6633	0.0087	-0.2856
Wetness	0.2578	0.2305	0.0883	0.1071	-0.7611	-0.5308

Em que: $\rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_8, \rho_{11}$ e ρ_{12} – refletâncias das bandas espectrais B2, B3, B4, B8, B11 e B12 do satélite Sentinel-2A, respectivamente.

TABELA 1. Coeficientes para o cálculo do Tasseled Cap Transformation (TCT)

Como proposto por Chen et al. (2013) e Lamqadem, Saber & Pradhan (2018), para que houvesse a homogeneização dos dados, todas as imagens geradas – Albedo de superfície (α_{sup}), NDVI (N), Brightness (B), Greenness (G) e Wetness (W) – passaram por um processo algébrico de normalização onde foi priorizada a minimização da variância entre tais valores, de acordo com as equações (3), (4), (5), (6), e (7):

$$\alpha = \frac{\alpha_{sup} - \alpha_{(mín)}}{\alpha_{(máx)} - \alpha_{(mín)}} \times 100\% \quad (3)$$

$$N = \frac{NDVI - NDVI_{(mín)}}{NDVI_{(máx)} - NDVI_{(mín)}} \times 100\% \quad (4)$$

$$B = \frac{B - B_{(mín)}}{B_{(máx)} - B_{(mín)}} \times 100\% \quad (5)$$

$$G = \frac{G - G_{(mín)}}{G_{(máx)} - G_{(mín)}} \times 100\% \quad (6)$$

$$W = \frac{W - W_{(mín)}}{W_{(máx)} - W_{(mín)}} \times 100\% \quad (7)$$

Baseando-se nas definições expostas por Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) em seus estudos, posteriormente a essa etapa, foram delimitados 5577 pontos regulares espaçados entre si por uma distância de 1000 m, os quais foram utilizados como dados amostrais para a análise de correlação linear ($y=ax+b$) existente entre os parâmetros biofísicos estudados. Foram determinados como variáveis independentes o Albedo e o Brightness, e como variáveis dependentes, o NDVI, o Greenness e o Wetness.

Tal análise foi desempenhada através do software Microsoft Excel 2010, em que se objetivou investigar o nível de interação entre tais parâmetros, especificadamente em relação ao grau de degradação de cobertura vegetal e para tanto foi usado como indicador

estatístico o coeficiente de determinação entre valores ajustado (R^2), como proposto por Ma et al. (2011) e Lamqadem, Saber & Pradhan (2018).

Diante do que foi exposto por Verstraete & Pinty (1996), Ma et al. (2011) e Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) em seus estudos, é um fato que há uma interação inversamente proporcional entre o albedo de uma superfície e o índice de vegetação quando se está analisando o grau de degradação da cobertura vegetal de um determinado local.

Apontando assim, de forma análoga, uma correlação linear que pode ser resumida à seguinte expressão:

$$ID = K \times IV - \alpha_{sup} \quad (8)$$

Onde:

ID – índice de degradação da cobertura vegetal do local;

K – Constante encontrada a partir regressão linear;

IV – índice espectral de vegetação;

α_{sup} – Albedo de superfície.

Assim, os parâmetros biofísicos que apresentaram as maiores correlações negativas de forma linear foram submetidos a uma análise de regressão linear como proposto por Ma et al. (2011) e Lamqadem, Saber & Pradhan (2018), almejando a obtenção da equação pertinente ao grau de degradação existente na área de estudo para o ano de 2019. Posteriormente, foram gerados os mapas de índice de degradação a partir dessas equações criadas, obedecendo a quatro níveis: Degradação inexistente, degradação baixa, degradação média, e degradação alta (MA et al., 2011; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018; WEI et al., 2018).

Para a segmentação das classes foi utilizado o método de quebras naturais de Jenks, que consiste no agrupamento natural inerente aos dados, sendo seu limite definido pela posição onde os valores dos dados tornam-se relativamente diferentes e foi escolhido por ter apresentado alta acurácia em diversos estudos lidados a análise do grau de desertificação (MA et al., 2011; PAN; LI, 2013; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018; WEI et al., 2018). Tal método é capaz de maximizar as diferenças entre as classes geradas, agregando efetivamente os valores com mínima variância entre si em classes semelhantes, de modo a obter um ótimo resultado de classificação (ZENG-HAI; TAO, 2013; WEI et al., 2018). Foram utilizados os mesmos 5577 pontos amostrais para a execução de tal etapa.

Visando-se impedir a interferência nos resultados, foi necessário aplicar uma camada de máscara para a remoção das áreas urbanas e dos corpos hídricos pertencentes à região analisada nesse estudo, como proposto por Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) e Wei et al. (2018).

Para a análise da acurácia, primeiramente foi criado um mapa de uso e cobertura de solo por meio de uma classificação não supervisionada obtida pelo uso algoritmo K-means (lotado no software SAGA – versão 2.3.2), de dados do Projeto MAPBIOMAS e de

interpretação visual de imagens de satélite, onde foram extraídas e delimitadas as classes de cobertura vegetal para a região de estudo que serviram como referência para validação do índice de degradação produzido (LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018; WEI et al., 2018; MAPBIOMAS, 2021).

Posteriormente, foi escolhido um total de 390 pontos amostrais aleatórios para a realização do cálculo da acurácia dos resultados encontrados a partir de matriz de confusão, especificadamente, a partir dos seguintes parâmetros estatísticos: índice Kappa e exatidão global (MA et al., 2011; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise de correlação linear realizada no conjunto de dados normalizados utilizados nesse estudo, notou-se que a maior interação entre os parâmetros foi encontrada entre os índices Brightness e Wetness ($R^2 = 0.7317$), seguida pela correlação entre o albedo e o índice Wetness, com um coeficiente de determinação de 0.6982 (Figura 2A e 2B). Por outro lado, os índices NDVI e Greenness não apresentaram significância na correlação, ambos com valores inferiores a 0,30. Resultados semelhantes foram detectados por Lamqadem, Saber & Pradhan (2018) em seus estudos, que enfatizam a relação existente entre a diminuição da umidade do solo e o processo de desertificação ocorrido em tais áreas áridas e semiáridas: a redução da água no solo propicia a aceleração do processo de degradação ambiental através de fatores como a alteração da cobertura vegetal, aceleração do intemperismo, o acúmulo de sais minerais no solo (SANTOS et al., 2017; MARTINS et al., 2019). Isto torna essas áreas mais propensas ao processo de degradação em si (LUCENA, WANDERLEY & NÓBREGA, 2016; SILVA et al., 2018; SILVA et al., 2020).

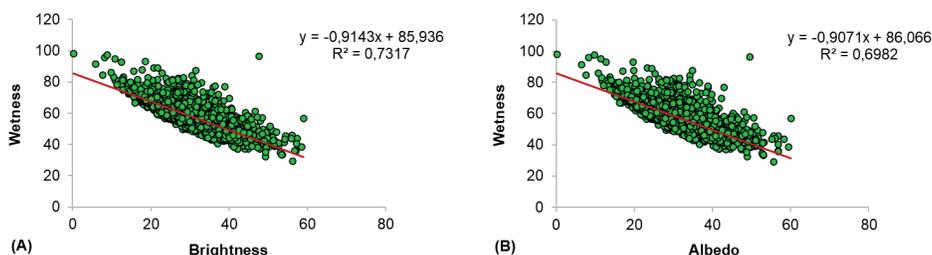


FIGURA 2. Análise de correlação linear: Brightness-Wetness (A) e Albedo-Wetness (B).

Assim, as constantes K encontradas foram 1,0937 e 1,1024 (Brightness-Wetness e Albedo-Wetness, consecutivamente), e através da técnica de quebras naturais (Jenks), pôde-se realizar a classificação da área de estudo de acordo com o nível de degradação (inexistente, baixo, médio e alto), a qual está representada nas Tabelas 2 e 3, tanto para a

correlação Albedo-Wetness quanto para Brightness-Wetness, respectivamente.

Classe de degradação	ID	Área mapeada (ha)	Área mapeada (%)	Índice Kappa	Exatidão Global (%)
Degradação inexistente	ID > 52,23	120.565,15	21,43	0,8427	88,20
Degradação baixa	38,46 < ID ≤ 52,23	208.064,66	36,98		
Degradação média	20,78 < ID ≤ 38,46	161.166,59	28,64		
Degradação alta	20,78 ≥ ID	68.254,84	12,13		

TABELA 2. Classificação de acordo com o índice de degradação da cobertura vegetal para a correlação Albedo-Wetness.

Classe de degradação	ID	Área mapeada (ha)	Área mapeada (%)	Índice Kappa	Exatidão Global (%)
Degradação inexistente	ID > 52,3	118.284,2	21,02	0,8496	88,72
Degradação baixa	38,07 < ID ≤ 52,3	212.562,06	37,78		
Degradação média	20,36 < ID ≤ 38,07	159.638,26	28,37		
Degradação alta	20,36 ≥ ID	67.566,44	12,01		

TABELA 3. Classificação de acordo com o índice de degradação da cobertura vegetal para a correlação Brightness-Wetness.

Nessas tabelas, pôde-se notar que em ambos os casos as classes que se destacaram foram as de degradação baixa e média, com um total de aproximadamente 208.064,66 e 161.166,59 ha, respectivamente, para a correlação Albedo-Wetness e de 212.562,06 e 159.638,26 ha para a correlação Brightness-Wetness. Contudo, vale ressaltar que, mesmo sendo estas as maiores classes entre as demais, de modo geral, ainda houve um alto quantitativo de áreas que estavam sujeitas ao nível alto de degradação, totalizando 68.254,84 ha (correlação Albedo-Wetness) e 67.566,44 ha (correlação Brightness-Wetness). Quanto à acurácia dos mapeamentos realizados, foram encontrados os índices Kappa de 0,8427 e 0,8496 e as exatidões globais de 88,20% e 88,72%, consecutivamente; demonstrando assim, a ótima eficácia de detecção da metodologia proposta para avaliar o processo de degradação da cobertura vegetal ocorrido na área de estudo no ano de 2019 (MA et al., 2011; LAMQADEM, SABER & PRADHAN, 2018).

A Figura 3 apresenta uma discriminação espacial quanto aos diferentes níveis de degradação de cobertura vegetal existentes na microbacia do Rio Terra Nova, segundo os respectivos índices quantitativos de degradação gerados neste trabalho.

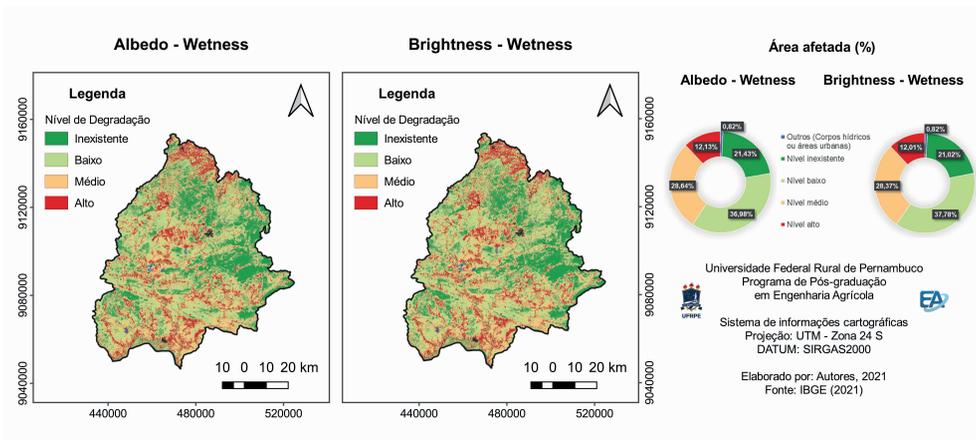


FIGURA 3. Classificação quanto ao nível de degradação da cobertura vegetal para a área de estudo durante o ano de 2019.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta desse estudo foi apresentar uma forma de avaliação quantitativa que fosse capaz de detectar os diferentes níveis de degradação de cobertura vegetal existentes em áreas da região semiárida do Nordeste Brasileiro. Assim, diante dos resultados encontrados após a validação dos dados, pôde-se concluir a eficácia desta metodologia para a determinação do processo de degradação da cobertura vegetal ocorrido espacialmente em regiões de Caatinga como a área de estudo.

Os índices gerados ainda foram capazes de detectar a correlação existente entre a quantidade de água presente no solo (representada pelo índice Wetness) e o percentual de solo exposto presente no local de análise (representado pelos índices Albedo e Brightness), representando assim, uma menor presença de vegetação neste local. Característica esta, intrínseca à Caatinga em épocas de seca.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem à UFRPE e à CAPES pelos incentivos técnico-científicos que viabilizaram a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico – ANA. **SNIRH**: Base Hidrográfica Ottocodificada Multiescalas 2017 (BHO 2017). Disponível em: <<https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/por/catalog.search#/metadata/0c698205-6b59-48dc-8b5e-a58a5dfcc989>>. Acesso em: 25 ago. 2021.

ALBUQUERQUE, A. W.; LOMBARDI NETO, F.; SRINIVASAN, V. S. Efeito do desmatamento da Caatinga sobre as perdas de solo e água de um luvissole em Sumé (PB). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 121-128, 2001.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>.

CHAVES, I. B. et al. Modelagem e mapeamento da degradação da caatinga. **Revista Caatinga**, v. 28, n. 1, p. 183-195, 2015.

CHAVEZ JR, P. S. Image-based Atmospheric Corrections – Revisited and improved. **Photogrammetric Engineering & Remote Sensing**, v. 62, n. 9, p. 1025-1036, 1996.

CHEN, J. et al. Research on geographical environment unit division based on the method of natural breaks (Jenks). Photogrammetry, **Remote Sensing and Spatial Information Sciences**, v. XL-4/W3, 2013. DOI: <dx.doi.org/10.5194/isprsarchives-XL-4-W3-47-2013>.

CONGEDO, L. **Semi-Automatic Classification Plugin Documentation**. 201 p, 2020. Disponível em: <<https://readthedocs.org/projects/semiautomaticclassificationmanual-pt-br/downloads/pdf/latest/>>. Acesso em: 28 nov. 2020.

FUNK, C. et al. The climate hazards infrared precipitation with stations – a new environmental record for monitoring extremes. **Scientific Data**, v. 2, n. 150066, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/sdata.2015.66>.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Portal de mapas**. Disponível em: < <https://portaldemapas.ibge.gov.br/portal.php#homepage>>. Acesso em: 15 fev. 2021.

JENSEN, J. R. **Sensoriamento remoto da vegetação**. In: JENSEN, J. R. Sensoriamento remoto do ambiente: uma perspectiva em recursos terrestres. 2. ed. São José dos Campos: Parêntese, Cap. 11, p. 357-410, 2011.

KAUTH, R. J.; THOMAS, G. S. The Tasseled Cap—A Graphic Description of the Spectral-Temporal Development of Agricultural Crops as Seen by LANDSAT. In **Proceedings Of The Symposium On Machine Processing Of Remotely Sensed Data**, West Lafayette – USA, 1976. West Lafayette – USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers, Purdue University, 1976. p. 41-51.

LAMCHIN, M. et al. Assessment of land cover change and desertification using remote sensing technology in a local region of Mongolia. **Advances in Space Research**, v. 57, p. 64-77, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.asr.2015.10.006>.

LAMQADEM, A. A.; SABER, H.; PRADHAN, B. Quantitative assessment of desertification in an arid oasis using remote sensing data and spectral index techniques. **Remote Sensing**, v. 10, n. 12, p. 1862-1879, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs10121862>.

LIANG, S. Narrowband to broadband conversions of land surface albedo I: Algorithms. **Remote Sensing Environment**, v. 76, n. 2, p. 213–238, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(00\)00205-4](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(00)00205-4).

LUCENA, J. A.; WANDERLEY, L. S. A.; NÓBREGA, R. S. Risk desertification in Cabrobó/PE: climatic conditions and human activities. **Revista Geama**, v. 2, n. 2, 2016.

MA, Z. et al. The construction and application of an Aledo-NDVI based desertification monitoring model. **Procedia Environmental Sciences**, v. 10, p. 2029-2035, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.318>.

MAPBIOMAS. **O Projeto**. Disponível em: <<https://mapbiomas.org/o-projeto>>. Acesso em: 02 Fev. 2021.

MARTINS, A. F. et al. Physical, chemical, and microbiological properties of soil under different plant covers in the Seridó desertification region in the Brazilian Semiarid. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 43, p. e0180162, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20180162>.

NAEGELI, K. et al. Cross-comparison of albedo products for glacier surfaces derived from airborne and satellite (Sentinel-2 and Landsat 8) optical data. **Remote Sensing**, v. 9, n. 2, p. 110-131, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs9020110>.

PAN, J.; LI, T. Extracting desertification from Landsat TM imagery based on spectral mixture analysis and AlbedoVegetation feature space. **Natural Hazards**, v. 68, p. 915-927, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11069-013-0665-3>.

RIBEIRO, E. M. S. et al. Chronic anthropogenic disturbance drives the biological impoverishment of the Brazilian Caatinga vegetation. **Journal of Applied Ecology**, v. 52, p. 611-620, 2015. DOI: [dx.doi.org/10.1111/1365-2664.12420](https://doi.org/10.1111/1365-2664.12420).

RIBEIRO, E. P. et al. Climate change and desertification in the semiarid region of northeastern Brazil. **Revista Geama**, v. 2, n. 2, 2016.

ROUSE, J. W. et al. **Monitoring vegetation systems in the great plains with ERTS**, 1973. Proceedings Third Earth Resources Technology Satellite-1 Symposium. Greenbelt: NASA SP-351, 1974. p. 309-317.

SANTOS, J. P. O. et al. Environmental Degradation and Risk of Desertification in Alto Sertão Region, Alagoas State, Brazil. **Revista Geama**, v. 3, n. 4, p. 191-195, 2017.

SHI, T.; XU, H. Derivation of Tasseled Cap Transformation Coefficients for Sentinel-2 MSI At-Sensor Reflectance Data. **IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing**, v. 12, n. 10, p. 4038-4048, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1109/JSTARS.2019.2938388>.

SILVA, J. L. B. et al. Spatial-temporal monitoring of the risk of environmental degradation and desertification by remote sensing in a Brazilian semiarid region. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 13, n. 02, p. 544-563, 2020.

SILVA, R. M. et al. Geospatial assessment of eco-environmental changes in desertification area of the Brazilian semi-arid region. **Earth Sciences Research Journal**, v. 22, n. 3, p. 175-186, 2018. DOI: <https://doi.org/10.15446/esrj.v22n3.69904>.

SOUZA, B. I.; MENEZES, R.; ARTIGAS, R. C. Efeitos da desertificação na composição de espécies do bioma Caatinga, Paraíba/Brasil. **Investigaciones Geográficas**, n. 88, p. 45-59, 2015. DOI: [dx.doi.org/10.14350/ig.44092](https://doi.org/10.14350/ig.44092).

VERSTRAETE, M. M.; PINTY, B. Designing optimal spectral indexes for remote sensing applications. **IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing**, v. 34, n. 5, 1996.

WEI, H. et al. Desertification Information Extraction Based on Feature Space Combinations on the Mongolian Plateau. **Remote Sensing**, v. 10, n. 10, p. 1614-1630, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs10101614>.

ZENG-HAI, W. U.; TAO, L. I. The comprehensive performance evaluation of the high-tech development zone: Analysis based on the natural breakpoint method. **Journal Statistics and Information Forum**, v. 28, n. 3, p. 82–88, 2013. DOI: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-3116.2013.03.014>.

LEONARDO FRANÇA DA SILVA - Engenheiro Agrônomo pela Universidade Federal De Minas. Mestre em Agronomia pela Universidade Estadual Paulista -UNESP. Atualmente, é pesquisador de Doutorado em Engenharia Agrícola (Construções Rurais e Ambiência) pela Universidade Federal de Viçosa e membro colaborador do Núcleo de Pesquisa em Ambiência e Engenharia de Sistemas Agroindustriais - AMBIAGRO- UFV. Além de ser aluno de pós graduação lato sensu em Engenharia de Segurança do Trabalho, Engenharia de Produção. Possui experiência nas áreas de Engenharia agrícola, com ênfase em Engenharia de Construções Rurais, Desenvolvimento rural, Sustentabilidade em sistemas de produção (Agrícola / Animal), Segurança do trabalho e Ergonomia.

VICTOR CRESPO DE OLIVEIRA - Engenheiro Agrícola pela Universidade Federal de Lavras. Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa. É atualmente pesquisador de doutorado em Engenharia Agrícola na Universidade Estadual Paulista (UNESP). Possui experiência internacional em projetos científicos voltados para desenvolvimento de equipamentos e análise de dados, atuando diretamente em pesquisas na área de Construções Rurais e Ambiência.

A

- 3-aminopropiltrimetoxisilano 1, 3, 5, 6, 7, 8
Adsorção 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 12, 14, 17, 18, 21
Albedo de superfície 48, 49, 50, 52, 53, 54
Amazonia 36, 45, 46
Apparent porosity 24, 25
Artificial Intelligence 24, 25

C

- Caatinga 48, 49, 50, 57, 58, 59, 60
Carbono 3, 4, 5, 12, 13, 14, 15, 21
Climate 36, 37, 43, 44, 45, 46, 58, 59
Cobre divalente 4, 12, 14, 15, 19, 21
Compostos inorgânicos 2, 13
Compostos lamelares 2
Computer vision 35
Convolutional neural networks 24, 25, 27, 28, 29, 34

E

- Eletrodo 12, 15, 16, 18, 19, 20, 21

F

- Fires 36, 37, 38
Fosfato de cálcio 12, 13, 16, 17, 21

I

- Infravermelho 1, 3, 4, 6, 7
Intercalação 1, 2, 3, 5, 6, 13, 16, 17
Íon 1, 3, 4, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18

L

- Ligação química 2, 3

M

- Mask R-CNN 24, 26, 29, 31, 32, 33, 34
Moléculas 2, 17, 21

P

- Peneira molecular 2

Protected areas 36, 40

R

Remote sensing 36, 45, 46, 58, 59, 60

T

Tasseled cap transformation 48, 49, 50, 52, 53, 59

V

Voltametria cíclica 12, 13, 20

Ciências exatas e da terra:

teorias e princípios

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Ciências exatas e da terra:

teorias e princípios

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 