

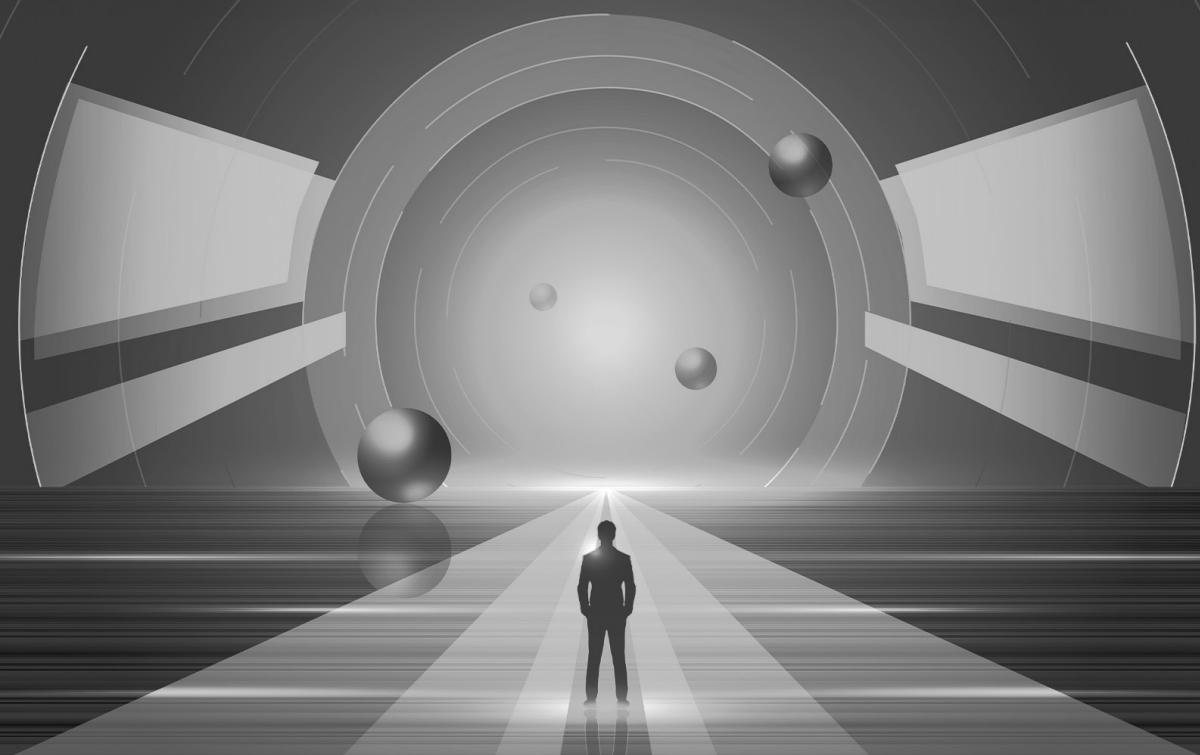
Fundamentos e inovações nas

CIÊNCIAS EXATAS



Fundamentos e inovações nas

CIÊNCIAS EXATAS



Editora chefe	
Prof ^a Dr ^a Antonella Carvalho de Oliveira	
Editora executiva	
Natalia Oliveira	
Assistente editorial	
Flávia Roberta Barão	
Bibliotecária	
Janaina Ramos	
Projeto gráfico	2024 by Atena Editora
Ellen Andressa Kubisty	Copyright © Atena Editora
Luiza Alves Batista	Copyright do texto © 2024 O autor
Nataly Evilin Gayde	Copyright da edição © 2024 Atena
Thamires Camili Gayde	Editora
Imagens da capa	Direitos para esta edição cedidos à
iStock	Atena Editora pelo autor.
Edição de arte	<i>Open access publication by Atena</i>
Luiza Alves Batista	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 da obra e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva do autor, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos ao autor, 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

Prof^a Dr^a Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Prof^a Dr^a Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof^a Dr^a Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

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

Prof^a Dr^a Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Colégio Militar Dr. José Aluisio da Silva Luz / Colégio Santa Cruz de Araguaina/TO
Prof^a Dr^a Cristina Aledi Felsemburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof^a Dr^a Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Prof^a Dr^a Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa
Prof^a Dr^a Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco
Prof^a Dr^a Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz
Prof^a Dr^a 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
Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa
Prof^a Dr^a 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
Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof^a Dr^a Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Prof^a Dr^a Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas
Prof^a Dr^a Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof^a Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense
Prof^a Dr^a Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina
Prof^a Dr^a Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina
Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá
Prof^a Dr^a 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

Diagramação: Thamires Camili Gayde
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organização: Atena Editora

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)	
F981	Fundamentos e inovações nas ciências exatas / Organização de Atena Editora. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.
<p>Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-2953-1 DOI https://doi.org/10.22533/at.ed.53111241410</p> <p>1. Ciências exatas. 2. Pesquisa. I. Atena Editora (Organização). II. Título.</p> <p>CDD 509</p>	
<p>Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166</p>	

DECLARAÇÃO DO AUTOR

Para fins desta declaração, o termo 'autor' será utilizado de forma neutra, sem distinção de gênero ou número, salvo indicação em contrário. Da mesma forma, o termo 'obra' refere-se a qualquer versão ou formato da criação literária, incluindo, mas não se limitando a artigos, e-books, conteúdos on-line, acesso aberto, impressos e/ou comercializados, independentemente do número de títulos ou volumes. O autor desta obra: 1. Atesta não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação à obra publicada; 2. Declara que participou ativamente da elaboração da obra, 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 da obra para submissão; 3. Certifica que a obra publicada está completamente isenta de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirma a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhece ter informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autoriza 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 obra segue a política de publicação em fluxo contínuo**, o que significa que novos artigos podem ser incluídos à medida que são aprovados. Dessa forma, o sumário, a quantidade de artigos e o número total de páginas deste livro poderão ser alterados conforme novos artigos forem adicionados; 2. 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; 3. 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; 4. Todos os e-book são open access, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de ecommerce, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 5. 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; 6. 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.

CAPÍTULO 1	4
CONHECIMENTOS MATEMÁTICOS: REFLEXÕES SOBRE OS SENTIDOS E A APRENDIZAGEM DA MATEMÁTICA ESCOLAR	
Daniela Jéssica Veroneze	
Arnaldo Nogaro	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414101	
CAPÍTULO 2	14
O JOGO “ZERO GANHA” COMO RECURSO METODOLÓGICO NO ENSINO DA MATEMÁTICA: A LUDICIDADE E O PROCESSO DE ENSINO E APRENDIZAGEM	
Maria Fernanda dos Santos	
Rebeka Sabryna Freitas	
Marilia Lidiane Chaves da Costa Alcantara	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414102	
CAPÍTULO 3	21
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM MARCADORES LUMINESCENTES DE Eu ³⁺ : INOVAÇÕES PARA IMAGEAMENTO CELULAR	
Levy Ribeiro de Souza Bispo	
Jorge Fernando Silva de Menezes	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414103	
CAPÍTULO 4	29
REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO	
Filipe Lima	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414104	
CAPÍTULO 5	34
A CIFRA DE HILL COMO APLICAÇÃO LÚDICA NO ENSINO DE MATRIZES NO ENSINO MÉDIO	
Weslay Vieira de Araujo	
Jamisson Ferreira dos Santos	
Kécia Silva Araujo	
Kristian Pessoa dos Santos	
Davi Ribeiro dos Santos	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414105	
CAPÍTULO 6	51
SEQUÊNCIA FEDATHI NO ESTUDO DE FUNÇÕES POLINOMIAIS DO 1º GRAU	
Weslay Vieira de Araujo	
Reginaldo de Morais Domingues	
Kécia Silva Araujo	
Kristian Pessoa dos Santos	
Davi Ribeiro dos Santos	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414106	

CAPÍTULO 7	67
PREPARAÇÃO E ESTUDO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) PARA APLICAÇÕES COMO CARREGADORES DE FÁRMACOS	
Caroline Inês Lisevski	
Alexandre Candido Teixeira	
Danilo Mustafa	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414107	
CAPÍTULO 8	81
POLÍTICAS ENERGÉTICAS E O POTENCIAL DO BIOGÁS: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA O FUTURO	
Alessandra Otto Martins	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414108	
CAPÍTULO 9	93
NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS FORMADOS PELO HERBICIDA 2,4-D ENCAPSULADO NA ESTRUTURA DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR	
João Luiz Martins Mattoso Câmara	
Lavínia Costa Fernandes	
Ana Karoline de Paula Correa	
Sabrina Guimarães Sanches	
Bruno Muniz e Souza	
Cristiane Assumpção Henriques	
Vitor Santos Ramos	
Jhonny Huertas	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414109	
CAPÍTULO 10.....	107
APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE FENOL EM MEIO AQUOSO: UMA REVISÃO	
Laís Simões de Moura Aires	
Renato Rosseto	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.5311124141010	

CAPÍTULO 1

CONHECIMENTOS MATEMÁTICOS: REFLEXÕES SOBRE OS SENTIDOS E A APRENDIZAGEM DA MATEMÁTICA ESCOLAR



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414101>

Data de aceite: 14/10/2024

Daniela Jéssica Veroneze

Doutoranda em Educação pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Frederico Westphalen – Frederico Westphalen – Rio Grande do Sul - Brasil

Arnaldo Nogaro

Doutor em Educação. Professor do Programa de Pós-Graduação em Educação da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Frederico Westphalen – Frederico Westphalen – Rio Grande do Sul - Brasil

RESUMO: A complexidade da vida humana em sociedade requereu e continua requerendo um espaço especializado para a educação dos sujeitos; nesse caso das escolas e da matemática. Qual seria então, o sentido da escola? O que é matemática? E por que ela é entendida como fundante e é colocada como preceito básico do currículo escolar? Estes questionamentos, são basilares deste trabalho, de caráter qualitativo e bibliográfico, que procura refletir os sentidos da educação escolar e da matemática incorporada a ela. Por fim, considera-se que se deve garantir os direitos fundamentais dos cidadãos para

que eles possam tornar-se, junto com estas instituições e conhecimentos, seres autônomos, reflexivos e responsáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Sentido. Escola. Matemática.

INTRODUÇÃO

Ser e estar em sociedade é viver de forma complexa. As relações de dependência, os avanços das ciências e das tecnologias acabam por requerer novas funções e conhecimentos para a sobrevivência. Ser e estar em sociedade presumirá necessidades para além das necessidades básicas (comer, dormir...) e buscará, funções que se reportam a capacidade de viver, isto é “[...] poder desenvolver suas próprias qualidades e aptidões.” (MORIN, 2015, p. 28-29).

Esse ato complexo acaba por resultar em novas necessidades e instituições além do núcleo familiar e dos ensinamentos sobre sobrevivência. Reporta para a necessidade de uma educação formal mais ampla, aperfeiçoada a cada tempo e a objetivos comuns, sem

perder a essencialidade pretendida a ela. Em outras palavras, mudam-se os elementos e formas de trabalho, mas não deveriam mudar o seu sentido principal. E, dentre estes elementos e formas, que se encontra a matemática, a qual é compreendida como um conhecimento especializado e é reconhecida como importante para a fundamentação das sociedades.

Por conseguinte, algumas dúvidas são postas à baila, como: Qual o sentido da escola? O que é matemática? E por que ela é entendida como fundante e é colocada como preceito básico do currículo escolar? Estes questionamentos, são basilares deste trabalho, de caráter qualitativo e bibliográfico que procura refletir os sentidos da educação escolar e da matemática incorporada a ela.

O trabalho, encontra-se dividido em três partes, além da introdução, são elas: Sentidos da sociedade, educação e escola; Sentidos do conhecimento matemático nas escolas; e Considerações finais.

SENTIDOS DA SOCIEDADE, EDUCAÇÃO E ESCOLA

A vida em sociedade é reflexo da evolução humana. Pensar, plantar, cozinhar e cuidar da prole, repercutem ao ato de viver em sociedade e de depender de outro para sobreviver por mais tempo. Com o passar dos anos, com a complexificação da sociedade, com o advento dos Estados e do acirramento da competição causada pelo fascínio capitalista, educar e cuidar também ganhou novas facetas.

Para Abbagnano (2007) o sentido geral da sociedade encontra-se vinculados a três campos de discussões filosóficas. O primeiro, de acordo com o autor (2007, p. 912), é de fundamental significado e trata das relações particulares correspondente ao campo das “[...] relações intersubjetivas, ou seja, das relações humanas de comunicação, [...]”. O segundo refere-se “[...] a totalidade dos indivíduos entre os quais ocorrem essas relações; [...]” e, por fim, na terceira acepção da palavra, ela refere-se a “[...] um grupo de indivíduos entre os quais essas relações ocorrem em alguma forma condicionada ou determinada.” (ABBAGNANO, 2007, p. 912).

O significado de sociedade, neste artigo, associa-se a da linguagem comum e as disciplinas sociológicas, cujo significado encontra-se na terceira concepção, descrevendo-se como o “[...] conjunto de indivíduos caracterizados por uma atitude comum ou institucionalizada.” (ABBAGNANO, 2007, p. 914). Para tanto, utiliza-se também a compreensão de relação destes indivíduos na sociedade e as suas vinculações com a educação formal e a escola básica.

Desse modo, como a filosofia, que busca apropriar-se da realidade e ir além da explicação, descrição, “[...] para buscar o sentido (na dupla acepção de direção e de significado) dessa realidade. E se é preciso buscar o sentido, na verdade será preciso buscar os fundamentos, as raízes, numa perspectiva diversa da de outros saberes.”

(RIOS, 2002, p. 17), vislumbrar os significados da educação se torna primordial frente aos excessos de informações, necessidades ou pseudonecessidades de sobrevivência/vivência, de globalização e cosmopolização.

Em Estados republicanos, com aparentes democracias e de credos capitalistas, competir por meio do saber se tornou premissa de poder. A independência do sujeito diante da dependência global resultou na necessidade de uma educação que perpetuasse determinada cultura e determinados anseios para poder viver e conviver em comum. Dewey (2005), argumenta que toda a educação acontece com a participação dos indivíduos na consciência social e que todos precisam ser educados, para que a existência da sociedade – que para ele é a união orgânica de indivíduos – possa não ser somente uma massa inerte e sem vida ou aglomerados de seres puramente abstratos.

A esse respeito Durkheim (1984, p. 17) considera que “A educação é a ação exercida pelas gerações adultas sobre as que ainda não se encontram amadurecidas para a vida social. Ela tem por objetivo suscitar e desenvolver na criança um certo número de condições físicas, intelectuais e morais que dela reclamam, [...]”. Contudo, a educação doméstica, aquela desempenhada por pais ou responsáveis, como aponta Kant (2002), não foi suficiente no desenvolvimento civil, precisando de institutos públicos para seu aperfeiçoamento. Dewey (2005), a esse respeito, diz que a inserção da criança nessa nova instituição deve ser gradual, adotando e continuando as atividades com as quais já estão familiarizadas.

Vê-se, portanto, a instituição pública – denominada de escola – como uma “[...] entidade mítica, em que todo o futuro civilizatório repousa”, a qual abre as portas do conhecimento e coloca as sociedades a caminho do progresso (FERREIRA, 2005, p. 178). Nesse viés, a educação passa a guardar-se com a filosofia política, submetendo-se a um imperativo político finalista de construção de uma “boa sociedade”, que se anexa ao fenômeno de luta de classes (BRAYNER, 2008). Porém, é também neste lugar que acomodações advindas de ideários e projetos elitistas, políticos, religiosos, de construção de nação e missão civilizadora, podem se tornar e se adequar a objetos de controle de riqueza e poder (MASSCHELEIN; SIMONS, 2019; FERREIRA, 2005).

Denota-se que a escola, é um projeto inacabado e mutável, que “[...] precisa ser completado, indo bem além do ler, escrever e contar [...]”, ela precisa “[...] construir o falar, o pensar e o julgar como elementos definidores de uma relação [...]” com a vida civil plena (BRAYNER, 2008, p. 48). Nesse sentido, a escola precisa desenvolver a capacidade de emancipação, isto é, proporcionar “[...] à geração mais jovem a oportunidade de experimentar a si mesma como uma nova geração.” (MASSCHELEIN; SIMONS, 2019, p. 40) dando suporte para que possam conhecer em profundidade os elementos constituintes da vida, da natureza e da sociedade.

“Se a educação é vida, a vida como um todo tem, desde o início, um aspecto científico, um aspecto artístico e cultural, e um aspecto de comunicação.” (DEWEY, 2005, p. 6). Os conteúdos escolares, de acordo com Masschelein e Simons (2019), estão enraizados na sociedade e no cotidiano de crianças e jovens e são transformados pela escola em atos simples e profundos de suspensão temporária e profanação, convertendo-se em algo e em objeto de prática e estudo. Compreende-se assim, que o conteúdo da educação escolar é elemento do social o qual também se destina a ele.

Para Young (2007) há na escolarização conhecimentos que são mais ou menos valiosos e que se diferenciam dos conhecimentos não-escolares. Nesse sentido, para o autor a escola precisa proporcionar o desenvolvimento pessoal a partir do conhecimento poderoso, diferenciando-se também do conhecimento dependente do contexto que se soluciona no campo prático e específico do cotidiano. Dessa forma, o conhecimento poderoso é independente do contexto que, mais teórico, proporciona a capacidade de generalizar e buscar a universalidade, fornecendo bases para fazer julgamentos, do qual está relacionado às ciências (YOUNG, 2007).

O imbricamento entre educação, escola e conhecimento reflete o que é importante saber e como este saber atinge e direciona os sentidos da própria sociedade. No entanto, a sociedade, muito influenciada pelo mercado de trabalho, condiciona a educação escolar a desenvolver ou não, determinados conhecimentos pensando em um futuro específico e delimitado para suas partes, o que compromete o desenvolvimento individual e sua relação com o mundo.

SENTIDOS DO CONHECIMENTO MATEMÁTICO NAS ESCOLAS

A escolarização organizada diante de conhecimentos discute, de tempos em tempos as bases fundantes de seus currículos. Dentre as infinidades de discussões, perpassam ideologias, valores e concepções da própria sociedade e de grupos que imaginam para a educação formal diferentes sentidos. Todavia, discutem-se mais abertamente quais seriam os conhecimentos a serem privilegiados por determinada sociedade, em determinado tempo compartilhado e, pouco sobre o que de fato é um conhecimento e para o que ele serve.

Conhecimento, conforme o dicionário de filosofia proposto por Abbagnano (2007, p. 174) é, “Em geral, uma técnica para verificação de um objeto qualquer, ou a disponibilidade ou posse de uma técnica semelhante.”. Abbagnano (2007, p. 174) entende por técnica de verificação aquela que atende “[...] qualquer procedimento que possibilite a descrição, o cálculo ou a previsão controlável de um objeto; e por objeto deve-se entender qualquer entidade, fato coisa, realidade ou propriedade.”. Logo, “Técnica, nesse sentido, é o uso normal de um órgão do sentido tanto quanto a operação com instrumentos complicados de cálculo: ambos procedimentos permitem verificações controláveis.” cuja disponibilidade “[...] ou a posse de uma técnica cognitiva designa a participação pessoal dessa técnica.” (ABBAGNANO, 2007, p. 174).

De frente ao conceito filosófico de conhecimento, pode-se considerar que é imprescindível o desenvolvimento dos conhecimentos matemáticos dentro de suas relações e mobilizações conceituais, procedimentais e atitudinais para o entendimento, diagnóstico e mudança (se preciso) da realidade de cada sujeito. Mas, o que de fato é matemática?

Huete e Bravo (2006) compreendem a Matemática a partir de sua etimologia grega *mátheema* (ciência), a qual se distingue pelo seu aspecto formal e abstrato e por sua natureza dedutiva. Nesse mesmo linear, Abbagnano (2007) confere à Matemática como a ciência da quantidade (1); a ciência das relações (2); a ciência do possível (3) e a ciência das construções possíveis (4). Na contemporaneidade, seu pensamento, conforme o autor pode ser considerado eclético diante das diferentes formas pelas quais se utiliza a matemática, sendo difícil torna-la unicamente conceitual.

Então, por que estudar matemática? Por que aprendê-la na educação básica? Da trivialidade destas perguntas, lança-se mão do jogo da necessidade do pensamento crítico e reflexivo¹ sobre os fundamentos da matemática e a utilidade dela tendo em vista os segmentos específicos e sociais que se modificam e que por vezes se colocam como únicos por aqueles que pretendem dominar.

A esse respeito, Rios (2002, p. 34) argumenta que “Qualquer sociedade se organiza com base na produção da vida material de seus membros e da relação daí decorrentes.”. Sendo assim, “A cultura, enquanto elemento de sustentação da sociedade e patrimônio dos sujeitos que a constituem, precisa ser preservada e transmitida exatamente porque não está incorporada ao patrimônio natural.” (RIOS, 2002, p. 34). No que tange a Matemática, Silva e Martins (2000) dizem que aprendê-la é necessário especialmente por que sem ela, parte do pensar fica comprometido.

Essa preposição é resultado da própria característica da matemática e da sua utilidade. D’Ambrosio (1993) confere a matemática dois aspectos importantes para sua incorporação e peso nos currículos matemáticos, são eles: a universalidade e a intensidade. O autor relata que a universalidade é dada quando comprehende que em todos os países do mundo ela é a mesma e que, em todos estes lugares, ela tem peso na escolaridade, quer dizer, ela se configura de forma intensa nas sociedades e escolas.

Desse modo, como pensar matematicamente na escola básica? Em geral, os currículos da escolarização elencam muitos conhecimentos matemáticos, alegando sua utilidade prática, a legitimidade imposta pelas leis, como também pelo seu fator cotidiano e cultural. Esquece-se, por vezes, de pôr em prática a sua utilidade para a política de um país e a sua viabilidade para a argumentação e pensamento crítico, bem como pelas heranças pelas quais a matemática permanece e ganha destaque nesta etapa da educação básica.

1. Para Dewey (1997, p. 18), “O pensamento reflexivo faz um ativo, prolongado e cuidadoso exame de toda a crença ou espécie hipotética de conhecimento, exame efetuado à luz dos argumentos que a apóiam e das conclusões a que chega. Qualquer das três primeiras categorias de pensamento pode produzir esse tipo; mas, para firmar uma crença em sólida base de evidência e raciocínio, é necessário um esforço consciente e voluntário.”.

Segundo Huete e Bravo (2006), a matemática é formalmente pensada quando se pretende conhecer os valores da própria aprendizagem, buscando facilitar os meios para raciocinar e pensar melhor. Porém, para os autores, na prática, a sua referência acompanha aquilo que pode se denominar de valor social, o que acaba por servir de enfrentamento para a vida.

Além da utilidade da matemática enquanto promotora bélica², Skovsmose (2007, p. 216) aponta outra relação preocupante a qual

A tradição matemática escolar pode favorecer qualidades, como obediência, crença nos números, crença exagerada na autoridade, etc. Esses aspectos são considerados consequências problemáticas da educação matemática. Mas, como indicado previamente, poderia ser o caso que essas competências, cultivadas pela tradição a matemática da escola, de fato hoje tenham uma função na sociedade. [...] A tradição matemática escolar pode preparar estudantes para funcionar em funções de emprego subordinadas no processo de produção, onde cuidado e obediência são qualidade essenciais. Essa tradição pode cultivar uma docilidade que qualifica a maioria para operar de um modo acomodado na sociedade hoje.

Assim sendo, sem a consciência sobre os seus sentidos propostos no passado e refletidos para o presente e futuro, tender-se-ia a reproduzir algumas incapacidades de viver melhor e ter maior e melhor qualidade de vida. Dentro destas perspectivas, analisa-se o porquê aprender matemática na educação básica sob a luz da utilidade aplicável, da sua regulação e do confronto dela para o pensamento reflexivo e crítico, o qual é entendido como fundamental para o viver mais pleno.

Enquanto utilidade aplicável é de comum acordo que a matemática se faz presente nos procedimentos corriqueiros e cotidianos, como: transações, compra e venda, compreensão de informações quantitativas, para se obter um bom emprego, temperatura, tempo, etc. Contudo, muito do que é aprendido na escola neste sentido, carece de uma compreensão mais abrangente dos procedimentos específicos que são ensinados e por vezes, apenas memorizados e esquecidos, porque para Freire (2015, p. 67), “A memorização mecânica do perfil do objeto não é aprendizado verdadeiro do objeto ou do conteúdo.”.

Portanto, pensar que a matemática é uma matéria que contribui somente para fazer procedimentos quase que totalmente comuns, diminui a sua significância enquanto promotora de rationalidades múltiplas (pensamento algébrico, aritmético, geométrico, estatístico e probabilístico, físico, biológico, social...) e pensamentos mais profundos. Por pensamento mais profundos, entende-se que ela contribui veementemente nas funções cognitivas – haja vista os estudos da neurociência –, assim como na análise mais ampla e contextual da organização da vida em sociedade.

2. Miguel (2006, p. 3) destaca que “Duas percepções parecem ter contribuído para o surgimento da representação da Educação Matemática como campo autônomo de pesquisa. A primeira, foi a de que esse tipo de educação, que já vinha sendo visto como estratégico para a produção e sustentação de práticas bélicas, passou também a ser visto como indispensável para o desenvolvimento econômico de uma nação. A segunda percepção, que se gerou no processo da Guerra Fria, foi a de que as próprias práticas bélicas poderiam também ser vistas como práticas economicamente produtivas e, portanto, merecedoras, a partir de então, de investimento contínuo adicional.”.

Com relação as utilizações curriculares, impostas verticalmente e quase que sem o conhecimento e debate daqueles que estudam, praticam imediatamente e pensam no sentido mais amplo da educação para emancipação humana, ela se estende pela linha da obrigatoriedade e pela função da empregabilidade a determinados contextos. Procedimentos, para essa corrente ideológica se tornam mais importantes do que a sinergia entre conceitos, procedimentos, valores e atitudes que proporcionam uma autonomia intelectual.

Esse grau de importância em procedimentos ante ao componente crítico pode ser notado quando da quantidade de conteúdos propostos para cada ano escolar e o nível de relevância dada aos escores das avaliações em larga escala enquanto fundamentos para as políticas nacionais. Nesse limiar, pode-se verificar na Lei de Diretrizes e Bases da Educação (Lei nº 9.394/96), a obrigatoriedade do ensino da matemática e a não incorporação dos procedimentos específicos para o real debate crítico dela.

No entanto, essa obrigatoriedade acaba por se conceder dentro de um padrão de conhecimentos amplamente consecutivo e obrigatoriamente sequencial, para memorizar para uma prova que, em algum momento, poderá permitir a mobilidade social de quem a faz (caso do ENEM, vestibulares e afins). Sobre este aspecto, têm-se uma infinidade de pesquisas que convencionam o fracasso matemático escolar diante das provas de avaliação externa, como também da desmotivação dos alunos do nível básico para com a disciplina.

Esquece-se, porém, das análises mais profundas do aprender matemática e da sua importância dentro de contextos pouco favoráveis para ela, de uma dinâmica social que acelera a produtividade e o resultado e que muitas vezes ignora os processos e tempos de construção da aprendizagem. Mesmo que a Base Nacional Comum Curricular (2018), exponha que ela está além do procedimento de cálculos matemáticos, é notória a tradição para uma utilidade imediata, como se observa no excerto: “O conhecimento matemático é necessário para todos os alunos da Educação Básica, seja por sua grande aplicação na sociedade contemporânea, seja pelas suas potencialidades na formação de cidadãos críticos, cientes de suas responsabilidades sociais.” (BRASIL, 2018, p. 265).

Entretanto, quais as grandes aplicações na sociedade contemporânea? Quais seriam as responsabilidades sociais? Não há conhecimentos que apenas servem para o pensar mais abstrato e cognitivo? Não se ignora ao fato dela apresentar o “potencial” na formação de cidadãos críticos, mas ao passo que se fala em potencial, tem-se lado a lado a ideia de não ser ainda uma disciplina vista com esse caráter formador, sem contar que a potencialidade não garante a formação específica a criticidade e nem a autonomia de ser e estar.

Sobre isso, Skovsmose (2007) diz que, na matemática, não há uma tradição de desenvolvimento da cultura crítica, nem métodos para isso. É preciso buscar esta mudança. Pois, o ensino e a aprendizagem de Matemática na atualidade devem, como argumenta o autor, (2007), permitir a noção de que a competência relacionada à matemática, tem significado similar à noção de aptidão literária, como desenvolvida por Paulo Freire. Nesse contexto, como o letramento “[...] a matemática se refere a diferentes competências. Uma delas é lidar com noções matemáticas; uma segunda é aplicar essas noções em diferentes contextos; a terceira, é refletir sobre essas aplicações. Esse componente reflexivo é crucial para a competência matemática.” (SKOVSMOSE, 2007, p. 74-75).

Logo, a capacidade crítica na matemática deve encontrar fundamento, caminho, sentido e chegada, uma vez que ela pode permitir conhecer, sentir e viver de forma mais feliz, coerente e menos dependente de sentidos que são de outros ou de um sistema em que as fontes são ignoradas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mas como garantir a não reprodução e práticas de projetos elitistas e individuais na escola atual e em especial no ensino e na aprendizagem matemática? Só é possível, primeiramente, se a educação formal garantir o pleno exercício dos direitos básicos de todos que a constituem. Segundo se os sentidos e finalidades da educação, sejam de fato revisitados, rediscutidos e estarem na consciência coletiva dos sujeitos para que estes não sejam corrompidos. Assim, uma saída seria retomar a ideia orgânica da materialização da escola nos termos gregos, vendo-a como a “[...] espacialização concreta do tempo que, literalmente, separa ou retira os alunos para fora da (desigual) ordem social e econômica [...]” e o coloca “[...] para dentro do luxo do tempo igualitário.” (MASSCHELEIN; SIMONS, 2019, p. 29); aquele de “[...] tempo livre, isto é, tempo não produtivo [...]”, democrático e equalizador (MASSCHELEIN; SIMONS, 2019, p. 27, *grifos dos autores*), pensando neste como “[...] o ócio estudos, considerado como noção que sintetiza a formação humana como exercício de si [...]” expressando-se na saída da menoridade à maioridade, colocando-se na função ativa e tendo coragem de pensar por si mesmo, mas auxiliado pedagogicamente pela presença de um educador. (DALBOSCO, 2020, p. 24).

Com vistas a matemática, além desses aspectos ela precisa se desenvolver para o bem comum, juntando o pensamento crítico ao reflexivo e ao seu fazer correlato, para que de fato, como aponta D’ Ambrosio (2014, p 9-10), se insista em uma educação que preze pelo desenvolvimento pleno, o qual está para além dos índices (alfabetização, econômico, inflação, produção total, entre outros) propostos por políticos, economistas e governantes, permitindo o melhor desenvolvimento da “[...] qualidade de vida e maior dignidade do ser humano, o que depende essencialmente do encontro do respeito de um indivíduo com outros indivíduos e da condução de nossas relações com o meio ambiente.”.

Isto posto, entende-se que a garantia de direitos essenciais e a reflexão sobre os sentidos atribuídos à escola e para a educação matemática escolar, são fatores urgentes para repensar os rumos da sociedade que se perde na fluidez capitalista e neoliberal e que se determina em *alinhar* as ações escolares ao mercado de trabalho.

REFERÊNCIAS

ABBAGNANO, N. **Dicionário de Filosofia**. 5. ed. São Paulo: Martins Fontes, 2007. p. 367-374.

ASSIS, G. J.; LIMA, E. E. ESCOLA, FAMÍLIA E SOCIEDADE: DIFERENTES ESPAÇOS NA CONSTRUÇÃO DA CIDADANIA. In: X Congresso Nacional de Educação – Educere, I Seminário Internacional de Representações Sociais, Subjetividades e Educação – SIRSSE, 10., 2011, Curitiba: **Anais eletrônicos...** Curitiba: PUC, 2011. 13108-13119. Disponível em: https://educere.bruc.com.br/CD2011/pdf/4451_4038.pdf. Acesso em: 24 ago. 2022.

BRASIL. Lei 9.394, de 20 de dezembro de 1996. **Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 20 dez. 1996. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/seed/arquivos/pdf/tvescola/leis/lein9394.pdf>>. Acesso em: 15 set. 2022.

BRASIL. Ministério da Educação. **Base Nacional Curricular Comum**: documento preliminar. Secretaria da Educação Fundamental. Brasília, 2018. Disponível em: <<http://basenacionalcomum.mec.gov.br>>. Acesso em: 15 set. 2022.

BRAYNER, F. H. A. **Educação e republicanismo**: experimentos arendtianos para uma educação melhor. Brasília: Liber Livro Editora, 2008.

D'AMBROSIO, U. **Etnomatemática**. São Paulo: Editora Ática, 1993.

D'AMBROSIO, U. **Educação Matemática**: da teoria à prática. 23. ed. 2. reimpr. Campinas – SP: Papirus, 2014.

DALBOSCO, C. A filosofia, a escola e o experimentum formativo: a libertas como cultivo da soberba inflamada. In: GALLO, S.; MENDONÇA, S. (Orgs.). **A escola**: uma questão pública. São Paulo: Parábola, 2020.

DEWEY, J. **Como pensamos**: como se relaciona o pensamento reflexivo com o processo educativo, uma reexposição. Trad. Haydée Camargo Campos. 4. ed. São Paulo: Ed. Nacional, 1979.

DEWEY, J. Meu Credo Pedagógico. **School Journal**, vol. 54, pp. 77-80, jan/18971, traduzido do inglês por Bruna Gibson, 2005. Disponível em: <https://pdfcoffee.com/23016719-john-dewey-meu-credo-pedagogico-pdf-free.html>. Acesso em: 24 ago. 2022.

DURKHEIM, É. **Sociologia, educação e moral**. Porto, Rés Editora, 1984.

FERREIRA, A. G. A difusão da escola e a afirmação da sociedade burguesa. **Revista brasileira de história da educação**, n. 9, p. 177-198, jan.-jun., 2005. Disponível em: <https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/rbhe/article/view/38660>. Acesso em: 24 ago. 2022.

FREIRE, P. **Pedagogia da autonomia**: saberes necessários à prática educativa. Paz e Terra, Rio de Janeiro, 2015.

HUETE, S.; BRAVO, J. **O ensino da matemática:** fundamentos teóricos e bases psicopedagógicas. Tradução Ernani Rosa. Porto Alegre: Artmed, 2006.

KANT, I. **Sobre a pedagogia.** 3. ed. Piracicaba/SP: Unimep, 2002.

MASSCHELEIN, J.; SIMONS, M. **Em defesa da escola:** uma questão pública. Tradução de Cristina Antunes. 2. ed. 4. reimpr. Belo Horizonte: Autêntica Editora, 2019.

MIGUEL, A. Pesquisa em Educação Matemática e mentalidade bélica. **Bolema: Boletim de Educação Matemática**, ano 19, n. 25, pp. 1-16, 2006.

MORIN, E. **Ensinar a viver:** manifesto para mudar a educação. Porto Alegre: Sulina, 2015.

RIOS, T. A. **Ética e competência.** 12. ed. São Paulo: Cortez, 2002.

SILVA, A.; MARTINS, S. Falar de Matemática Hoje é... **Millenium**, Instituto Politécnico de Viseu, n. 20. out. 2000. Disponível em: <https://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/897>. Acesso em: 15 set. 2022.

SKOVSMOSE, O. **Educação Crítica:** Incerteza, Matemática e Responsabilidade. Ed. Cortez, São Paulo, 2007.

YOUNG, M. Para que servem as escolas? **Educação e Sociologia**, Campinas-SP, v. 28, n. 101, p. 1278-1302, set./dez. 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/es/v28n101/a0228101.pdf>. Acesso em: 24 ago. 2022.

CAPÍTULO 2

O JOGO “ZERO GANHA” COMO RECURSO METODOLÓGICO NO ENSINO DA MATEMÁTICA: A LUDICIDADE E O PROCESSO DE ENSINO E APRENDIZAGEM



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414102>

Data de aceite: 18/10/2023

Maria Fernanda dos Santos

Graduanda do Curso de Licenciatura em Matemática da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Rebeka Sabryna Freitas

Professora da Rede Municipal de Ensino no município de Monteiro – PB e Supervisora do Subprojeto Matemática do PIBID/CAPES/UEPB 2022/2024

Marilia Lidiane Chaves da Costa Alcantara

Professora de Licenciatura em Matemática do Campus VI e Coordenadora de área do Subprojeto Matemática do PIBID/CAPES/ UEPB 2022/2024, Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

RESUMO: O presente trabalho trata-se de um relato de experiência advindo de uma atividade desenvolvida através da nossa atuação no Programa Institucional de Bolsa de Iniciação à Docência (PIBID/CAPES¹). Essa experiência aconteceu na turma do 8º ano A da Escola Municipal de Ensino Fundamental II Prof^a. Maria do Socorro Aragão Liberal que está localizada na cidade de Monteiro, Paraíba. O objetivo da atividade proposta foi analisar a importância

do lúdico enquanto recurso metodológico no processo de ensino e aprendizagem da Matemática nos Anos Finais do Ensino Fundamental. Visando trabalhar em cima da dificuldade que os alunos apresentam em relação ao conteúdo de números inteiros, utilizamos o jogo “Zero Ganha” como nossa ferramenta de ensino, o jogo por sua vez faz com que os alunos fiquem mais atentos e busquem estratégias que os façam chegar ao resultado zero, isso acontece porque são disponibilizadas a cada jogador 6 cartas aleatórias que podem conter números ou alguma carta coringa, após um breve cálculo de forma “automática” eles calculam números negativos e positivos sem precisar decorar os sinais, já que isso acontece de forma gradativa e voluntária. Para tal realização tivemos como principal referencial teórico o livro de Aníbal de Menezes Maciel que é um conjunto de materiais brilhantes e que muito contribuem para a reprodução das atividades nele descritas em sala de aula, com uma linguagem de fácil compreensão este livro também busca preparar o docente para situações díspares que acontecem no âmbito educacional. Após a aplicação desta atividade percebemos a empolgação e colaboração dos alunos para tornarem o

momento o mais dinâmico possível, deixando evidente suas dificuldades em determinados momentos da atividade, eles mostraram o quanto estavam dispostos a aprender. Logo assim, os resultados alcançados ao final da atividade lúdica foram totalmente positivos, superando nossas expectativas.

PALAVRAS-CHAVE: Recursos Metodológicos; Números Inteiros; Ensino de Matemática; PIBID.

INTRODUÇÃO

Apesar dos números inteiros serem um conteúdo matemático muito abordado nas salas de aula, ainda estão na lista de conteúdos em que os alunos mais apresentam dificuldades para aprenderem, segundo Teixeira isso acontece pelo fato dos alunos não terem um contato com os números positivos e negativos ainda no ensino fundamental I, onde marca o início do processo da aprendizagem matemática (Teixeira, 1993).

Para melhor entendermos essas lacunas existentes no ensino dos números inteiros devemos ter um olhar mais envolto ao ambiente em que os alunos estão situados, pode parecer fácil exigir do aluno que pense de forma complexa, fora de sua realidade e ao mesmo tempo que seja capaz de conciliar os conteúdos com seu cotidiano, mas na realidade isso pode ser mais difícil do que parece, Wesling (2016) por meio de um projeto realizado em uma escola pública de ensino fundamental II, destaca a importância do docente conhecer a história dos números inteiros, e de certa forma buscar meios de introduzir este conteúdo “polêmico” no cotidiano dos alunos, ao modo que eles consigam entender e distinguir o que exatamente estão fazendo, daí então, poderão aprender de fato, Wesling ainda enfatiza o quanto a introdução de jogos pode contribuir para que isso aconteça.

Chateau (1987) defende a ideia de que o jogo é um incentivo que muito contribui para que a alma e a inteligência possam crescer, isso remete a importância do quão útil pode ser o trabalho do professor através do lúdico.

A ludicidade é também uma possibilidade que os docentes podem/devem aderir para tornar o ensino dos números inteiros algo mais dinâmico e menos complexo ao entendimento dos discentes, Paulo Freire (2001) salienta a importância do professor despertar o interesse no aluno acerca do conteúdo proposto, para que ele torne-se um cidadão crítico e apto a questionar e construir seu próprio conhecimento, sem necessitar ser um mero receptor dos conhecimentos que o professor esteja a transmitir.

Para Vygotsky (1991), o lúdico remete ao ato de brincar, o que segundo ele permite a criança realizar desejos que até então não eram possíveis. Por sua vez, este fator pode explicar o ato dos alunos darem uma atenção especial as aulas realizadas através de jogos, pois permite a eles sair do padrão e começarem a desfrutar de novas perspectivas, cabe ao professor ter um “jogo de cintura” para saber dosar até onde os jogos podem influenciar em sua aula. Sabendo também o momento de priorizar o ensino descrito como tradicional.

Dante disso, existe uma imensa necessidade de inovar no ensino matemático, para isso, podemos perceber o quanto eficaz é o ensino através da ludicidade, pois além de explorar melhor o conteúdo permite-nos também avaliar com maior precisão o desenvolvimento e a compreensão dos alunos na sala de aula, contribuindo ainda para melhor aprimorar o ensino por parte do docente, levando em consideração que antes de promover uma atividade lúdica na sala de aula necessita-se que o profissional esteja adequado e capacitado para que se houver contratemplos ele consiga dominar e direcionar os discentes da melhor forma possível, garantindo assim, resultados positivos ao final da atividade. Em virtude disso, através da atuação no Programa Institucional de Bolsa de Iniciação à Docência (PIBID), subsidiado pela Capes⁴, juntamente com a minha colega Perllua, estivemos a desenvolver uma atividade lúdica com alunos da turma do 8º ano “A”, estudantes do ensino fundamental II, tendo por objetivo abordar os números inteiros de forma natural, de modo que eles perdessem o foco da “decoreba” e aprendessem de maneira espontânea e divertida. Para execução da aula tivemos como referencial teórico o livro de Aníbal de Menezes Maciel que tem por título, “Laboratório de Matemática: uma Alternativa para o Ensino de Matemática”, reunindo vários trabalhos e materiais este livro possibilita a reprodução das propostas de atividades nele descritas, podendo ser adaptadas conforme o conteúdo que necessita ser aplicado na sala de aula. É importante que o professor esteja sempre consciente que é indispensável priorizar a qualidade do material didático que fará uso, pois em maior parte das vezes a eficácia de um material construído de forma manual se utilizado de maneira correta tende a ser tão prático quanto um material industrializado.

METODOLOGIA

O jogo “zero ganha” foi um recurso útil que esteve a ser utilizado como ferramenta para que trabalhássemos os números inteiros com maior intensidade e rendimento durante uma ação realizada por meio do PIBID/Capes⁴ na Escola Municipal de Ensino Fundamental II Profª. Maria do Socorro Aragão Liberal localizada no município de Monteiro, Paraíba. Tivemos um primeiro contato com o jogo através de uma experiência obtida no componente curricular Laboratório no Ensino de Matemática II, ofertado no curso de Licenciatura Plena em Matemática da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) - Campus VI; com o desenvolvimento do mesmo na universidade, percebemos o quanto relevante seria reproduzi-lo durante as ações realizadas no PIBID/Capes¹, visando que trabalhar os números inteiros ainda é um grande desafio no meio educacional, para tal, construímos um segundo material com intuito de melhor atender a demanda da sala de aula. A confecção do jogo acontece de forma simples, considerando que são necessárias 56 cartas adaptadas e próprias para o jogo “Zero Ganha” (dentre as cartas totais do jogo, existe uma variedade de 16 cartas coringas divididas em 4 categorias diferentes, contendo 4 cartas por categoria; as demais

1. CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

são compostas por números de -10 a +10 com exceção do 0), é necessário apenas imprimir os modelos das cartas, o designer delas são disponibilizados no referencial teórico citado anteriormente, o uso de caderno e lápis é optativo aos alunos, considerando que é uma atividade que requer raciocínio lógico.

Após isso foi necessário que fizéssemos um estudo aprofundado sobre o jogo, pensando em estratégias de como desenvolver esta atividade com os alunos de forma clara e objetiva, considerando que a aplicação acometida em uma universidade é totalmente diferente da realidade de uma sala de aula. No entanto, ao aplicarmos a atividade na escola, estivemos inicialmente a explicar como seria o processo do desenvolvimento do jogo (deixando claro a todo momento que a ludicidade não é só uma forma de diversão, mas também de aprendizado); em sequência, dividimos a turma em 2 grupos, cada qual com uma das pibidianas dando apoio e tirando as dúvidas que iam surgindo ao decorrer da atividade, como a prática do jogo remete a um jogo de baralho tradicional faz-se necessário formar duplas, para que as cartas disponíveis sejam suficientes a ponto de tornar a atividade mais dinâmica. O objetivo do jogo é conseguir chegar ao número zero como resultado da adição ou subtração o quanto antes, para isso, uma determinada pessoa do grupo deve embaralhar as cartas, a mesma deve dividi-las em uma quantidade de 6 cartas por pessoa. Inicia o jogo aquele que vinher com o maior valor possível dentre as cartas, em caso de empate ambos devem pegar uma carta do montante e avaliar qual o maior valor, após isso, será definido quem inicia o jogo, quem não tiver maior número imediatamente deve colocar a carta retirada do montante no centro da mesa com o número para cima onde todos os outros possam ver, sequenciando o jogo, o jogador que veio com a carta de maior número possível deve retirar uma carta do montante avaliar se ela o fará chegar ao objetivo ou não, em seguida, deve descartar sobre a mesa a carta que retirou do montante ou alguma das que já estavam em suas mãos, considerando a todo momento que só podem ficar com 6 cartas a cada rodada. Dando continuidade em sentido anti-horário, todos os jogadores só poderão fazer uma jogada por vez, se demorarem para realizarem a jogada é importante que os adversários estipulem um limite máximo de tempo de pelo menos 30 segundos para cada jogador (caso acabe o tempo, e o jogador não tenha feito a jogada, perde a vez, e fica cancelado na rodada seguinte), o jogador seguinte, deve analisar se a carta que está ao centro é eficaz para a necessidade do seu jogo, caso não seja o mesmo deve retirar uma carta do montante e fazer a análise semelhante ao jogador anterior, por fim, ganha aquele que obteve o resultado zero após o cálculo algébrico. Levando em consideração as demandas e regras existentes no jogo, as duplas formadas com os participantes de cada grupo tiveram que ficar muito atentas ao que acontecia em redor, com muita precisão todos os alunos participaram da atividade proposta alguns deles até mais de uma vez, considerando que a cada partida finalizada novos jogadores entravam para disputar com os atuais vencedores.

Ao finalizarmos o jogo foi perceptível o quanto engajados os alunos estiveram, participando e contribuindo a todo momento para melhor progredir, tanto na compreensão ao jogo como na prática da tarefa proposta pelas pibidianas em parceria com a professora supervisora Rebeka Sabryna. Portanto, consideramos os resultados obtidos como satisfatórios, uma vez que os números inteiros puderam ser vistos pelos alunos de uma maneira diretamente simples sem precisar ficarem atentos aos sinais dos números, considerando que isso já acontecia de forma natural ao ritmo de como o jogo precisava progredir. É evidente que após a aplicação de uma atividade lúdica faz-se necessário que o professor revise o conteúdo novamente, só assim poderá ter certeza se os alunos conseguiram evoluir, podendo assim, concretizar se as atividades voltadas à ludicidade são de fato um caminho a ser seguido e que renderão bons frutos.



Imagen 01: Mostra o momento em que os alunos desenvolveram a atividade proposta.

Fonte: produção própria.



Imagen 02: Material confeccionado para aplicação da atividade desenvolvida na turma do 8º ano “A”.

Fonte: produção própria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível afirmar que a experiência vivenciada na sala de aula através da atuação no PIBID é de suma importância para a minha formação como futura docente, uma vez que a atividade proposta pode ser utilizada em qualquer turma da escola, já que os alunos apresentam muitas dificuldades no desenvolvimento da aprendizagem de números inteiros, apesar de exclusivamente na experiência relatada termos alcançado resultados positivos, devemos ter a consciência de que o comportamento e disponibilidade da turma faz total diferença para que esses resultados possam acontecer. Ressalto também o quanto a universidade contribui no desenvolvimento de graduandos e bolsistas de programas como o PIBID, considerando que o jogo “Zero Ganha” relatado anteriormente, é fruto de uma atividade inicialmente desenvolvida na UEPB - Campus VI. Por fim faz-se necessário evidenciar o quanto o lúdico pode contribuir de forma positiva na compreensão acerca de determinados conteúdos (se desenvolvido corretamente), para tanto é necessário também que os alunos possam ter contato com o ensino lúdico desde os anos iniciais, para assim se familiarizarem com esse método de ensino ao modo que consigam desenvolver a aprendizagem no âmbito educacional, Piaget defende que o jogo e o brincar são atividades indispensáveis na busca do conhecimento do indivíduo (Piaget 1978). Isso nos mostra o quanto a aprendizagem pode fluir com maior intensidade se praticada de uma maneira mais inovadora por parte do professor na sala de aula, em alguns momentos fazendo-se necessário que o mesmo esteja deixando de lado o método tradicional de ensino e encontrando na ludicidade um caminho mais prazeroso que possa oferecer grandes resultados positivos durante o ano letivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de ter feito parte do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação à Docência (PIBID); a Capes por em grande responsabilidade e assistência subsidiar o programa com um número significativo de bolsas ofertadas; e a professora supervisora Rebeka Sabryna que desde o início esteve ao meu lado de forma compreensiva, dando toda assistência e direcionamento possível; por fim, não menos importante, agradeço a Coordenadora de Área Marília Lidiane que em grande competência esteve sempre deixando evidente o total apoio de sua parte para que prosseguíssemos adiante, sendo sempre empática e colaborativa para deixar o programa o mais transparente e didático possível.

REFERÊNCIAS

CHATEAU, Jean. **O jogo e a criança**. Grupo Editorial Summus, 1987.

MACIEL, A. M.. Laboratório no Ensino de Matemática: uma alternativa para o ensino de matemática. 1^a ed. Piracanjuba-GO: **Conhecimento Livre**, 2022

FREIRE, Paulo. Carta de Paulo Freire aos professores. **Estudos avançados**, v. 15, p. 259-268, 2001.

PIAGET, Jean. Segunda parte : O Jogo. A formação do símbolo na criança: imitação, jogo e sonho-imagem e representação. Rio de Janeiro: **Guanabara Koogan**, 1978.

TEIXEIRA, Leny Rodrigues Martins. Aprendizagem operatória de números inteiros: obstáculos de dificuldades. **Pro-Posições**, v. 4, n. 1, p. 60-72, 1993.

VYGOTSKY, Lev S. Imaginação e criatividade no adolescente. **Psicologia Soviética** , v. 29, n. 1, pág. 73-88, 1991.

WESLING, Vanuza Pavan. Matemática recreativa para o ensino de números inteiros , v. II, 2016.

CAPÍTULO 3

NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM MARCADORES LUMINESCENTES DE EU³⁺: INOVAÇÕES PARA IMAGEAMENTO CELULAR



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414103>

Data de aceite: 23/10/2024

Levy Ribeiro de Souza Bispo

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia UFRB, Centro de formação de Professores CFP Amargosa – Bahia
INCT-Energia & Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia UFBA
Salvador – Bahia
INCITE-Nanotecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana UEFS
Feira de Santana – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/2924568726694736>

Jorge Fernando Silva de Menezes

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia UFRB, Centro de Formação de Professores CFP Amargosa – Bahia
INCT-Energia & Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia UFBA
Salvador – Bahia
INCITE-Nanotecnologia, Universidade Estadual de Feira de Santana UEFS
Feira de Santana – Bahia
<http://lattes.cnpq.br/7799441763950977>

RESUMO: No presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de nanopartículas de sílica dopadas com um complexo luminescente de európio (Eu³⁺), visando ser um estudo preliminar para aplicações futuras em imageamento celular. O foco foi o desenvolvimento de um sistema *core/shell*, onde o complexo [Eu(tta)₃·(H₂O)₂] foi incorporado ao “core” (núcleo). Nos últimos anos, as nanopartículas de

sílica ganharam atenção nesse campo devido a características como tamanho controlável e facilidade de modificação da superfície. Nesse contexto, o európio atua como o centro metálico de um marcador luminescente atraente devido às suas propriedades ópticas, como alto deslocamento Stokes e fotoestabilidade, tornando-o ideal para bioimagem em combinação com as nanopartículas de sílica. A síntese do complexo luminescente foi a primeira etapa, seguida pela incorporação do dopante na matriz de nano sílica por meio de microemulsão W/O (*Water in Oil*), que permite a formação de micelas reversas, atuando como nano reatores. As nanopartículas (NPSi@Eutta) foram caracterizadas usando técnicas como MEV, EDS, MET e fluorescência confocal, que revelaram a morfologia esférica com tamanhos de até 19 nm. A análise EDS confirmou a presença do európio, enquanto a MET validou a morfologia e a estrutura *core/shell*. A fluorescência confocal mostrou emissão vermelha, confirmando as propriedades luminescentes do complexo. Os resultados indicam que o sistema é promissor para futuras aplicações em bioensaios.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese W/O, Lantanídeos, Európio, Inorgânica, Nanopartículas.

SILICA NANOPARTICLES WITH LUMINESCENT EU³⁺ MARKERS: INNOVATIONS FOR CELL IMAGING

ABSTRACT: In the present work, the synthesis and characterization of silica nanoparticles doped with a luminescent europium (Eu³⁺) complex were carried out, aiming to serve as a preliminary study for future applications in cellular imaging. The focus was on developing a core/shell system, where the complex [Eu(tta)₃.(H₂O)₂] was incorporated into the “core.” In recent years, silica nanoparticles have gained attention in this field due to characteristics such as controllable size and ease of surface modification. In this context, europium acts as the metal center of an attractive luminescent marker due to its optical properties, such as high Stokes shift and photostability, making it ideal for bioimaging in combination with silica nanoparticles. The synthesis of the luminescent complex was the first step, followed by the incorporation of the dopant into the silica nanoparticle matrix using the W/O (Water in Oil) microemulsion method, which allows for the formation of reverse micelles that act as nano-reactors. The nanoparticles (NPSi@Eutta) were characterized using techniques such as SEM, EDS, TEM, and confocal fluorescence, revealing a spherical morphology with sizes of up to 19 nm. The EDS analysis confirmed the presence of europium, while TEM validated the morphology and core/shell structure. The confocal fluorescence showed red emission, confirming the luminescent properties of the complex. The results indicate that the system is promising for future applications in bioassays.

KEYWORDS: W/O synthesis, Lanthanides, Europium, Inorganic, Nanoparticles

INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas houve um grande crescimento no campo da nanotecnologia, em especial na química, com a síntese e desenvolvimento de sistemas que empregam nanopartículas. Essa procura tem sua justificativa atrelada a ampla possibilidade de aplicações químicas e bioquímicas desses sistemas, como *drug delivery*, imageamento celular, biomarcação dentre outras. Nesse contexto, as nanopartículas de sílica tiveram um destaque devido a parâmetros controláveis como o tamanho em escala nanométrica, o formato esférico, morfologia e a facilidade de modificação de sua superfície, o que gera novas possibilidades de aplicação em bioensaios (LOURENÇO, et al. 2013). Graças a isso esses sistemas tem se mostrado como plataformas uteis para marcadores luminescentes a base de terras raras – em especial európio, (Eu) e tório (Tb) – que combinam essa característica com as propriedades ópticas únicas de alguns complexos desses materiais como um alto deslocamento Stokes, fotoestabilidade e transições hipersensíveis facilmente detectadas oriundas da natureza química desses elementos em que a blindagem dos orbitais de valência (4f) por dois orbitais mais externos (5s e 5p) permitem a relaxação das regras de seleção acarretando na ocorrência de transições intraconfiguracionais 4f-4f (BINNEMANS, 2015). Esses fatores levaram o método de obtenção dessas nanopartículas de sílica inicialmente proposto por *Stober* (1968, pg. 62-69) a ser modificado para se adequar de forma ideal ao ambiente químico que os novos materiais incorporados necessitam, o que acarreta novas abordagens para a síntese de nanopartículas de sílica, uma dessas, é a síntese W/O (*water in oil*) que possui vantagens descritas por Auger et al. (2011 pg.

1-12) para o desenvolvimento de sistemas envolvendo terras raras. No presente estudo buscou-se avaliar a obtenção de nanopartículas luminescentes *core/shell* de sílica dopadas com complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ a partir da síntese W/O e caracterizar as mesmas por MEV (microscopia eletrônica de varredura), EDS (spectroscopia de energia dispersiva), MET (microscopia eletrônica de transmissão) e microscopia de fluorescência confocal para o emprego futuro do método com complexos do tipo $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3 \cdot x\text{L}]$ em que β -dicetonato: htta e btfa (respectivamente tenoiltrifluoroacetona e benzoiltrifluoroacetona) e $x\text{L}$: Amoxicilina, Carbonato de Iodenafila e nitazoxanida para imageamento celular e atividade biológica..

MATERIAIS E MÉTODOS

Óxido de Európio (Sigma-Aldrich, 99,999%), 2- tenoiltrifluoroacetona (Sigma-Aldrich, 99%), ácido clorídrico (HCl, Merck, 37%), acetona (Sigma-Aldrich, 99,5%), pentano (Sigma-Aldrich, 98%), Hidróxido de amônio (Sigma-Aldrich, 28-30%), TEOS (Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) e álcool n-butílico (Labsynth, PA) foram utilizados sem purificação prévia. O complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ preparado seguindo a metodologia descrita por Charles e Ohlmann (1965), foi dissolvido (0,013g) em etanol (2mL) e adicionado a uma microemulsão W/O^a contendo Triton-X (2mL), Álcool N-Butílico (5mL), Ciclohexano (10mL) e TEOS (350 μ L) sob agitação, após isso outra microemulsão W/O^b contendo Triton-X (2mL), Álcool N-Butílico (5mL), Ciclohexano (10mL) e Hidróxido de amônio (200 μ L) foi preparada e colocada sob agitação, após 10 minutos de agitação adicionou-se a solução W/O^b a solução W/O^a e deixou-se o sistema sob agitação por 24hrs, em sequência, adicionou-se acetona a solução para romper as micelas e precipitar as nanopartículas. O precipitado foi posteriormente centrifugado, lavado 4 vezes com água e etanol e seco sob vácuo, o material foi denominado de NPSi@Eutta (NP = Nanopartículas), figura 1.

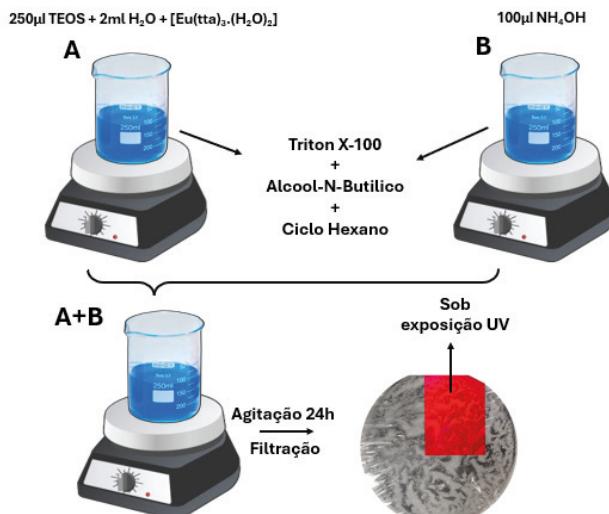


Figura 1: Metodologia de obtenção NPSi@Eutta

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens de MEV/MET foram adquiridas em diferentes escalas de tamanho com a finalidade de avaliar de forma mais abrangente a morfologia e o tamanho das NPSi@Eutta juntamente com a distribuição dos elementos presentes na amostra. Na figura 2a encontra-se a imagem na escala de $100\mu\text{m}$, sendo as figuras 2b, 2c e 2d respectivamente aproximações da figura 1a nas escalas de $20\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$, nessas imagens é possível ver aglomerados do sólido em tamanhos variados sendo a principal morfologia esférica, que pode ser constatada na figura 2d.

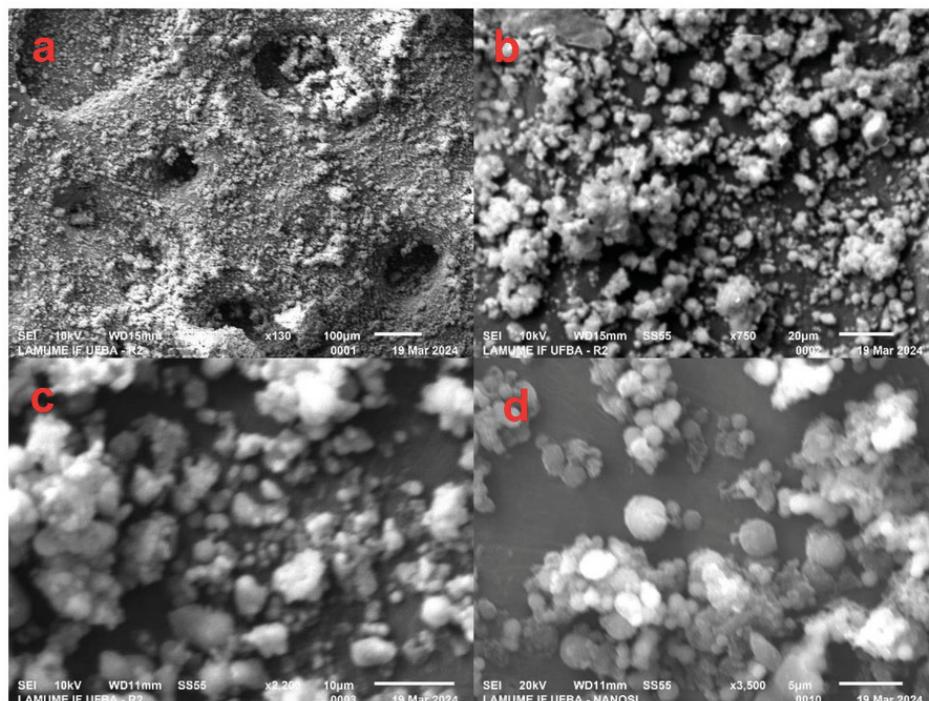


Figura 2: Imagens de MEV das NPSi@EuTTA

A análise de EDS é um fator relevante por conseguir determinar a composição principal das NPSi@Eutta, realizando um transecto elementar EDS sobre a micrografia MEV da figura 2d é possível não somente determinar a composição como avaliar a distribuição elementar, conforme pode ser visualizado na figura 3.

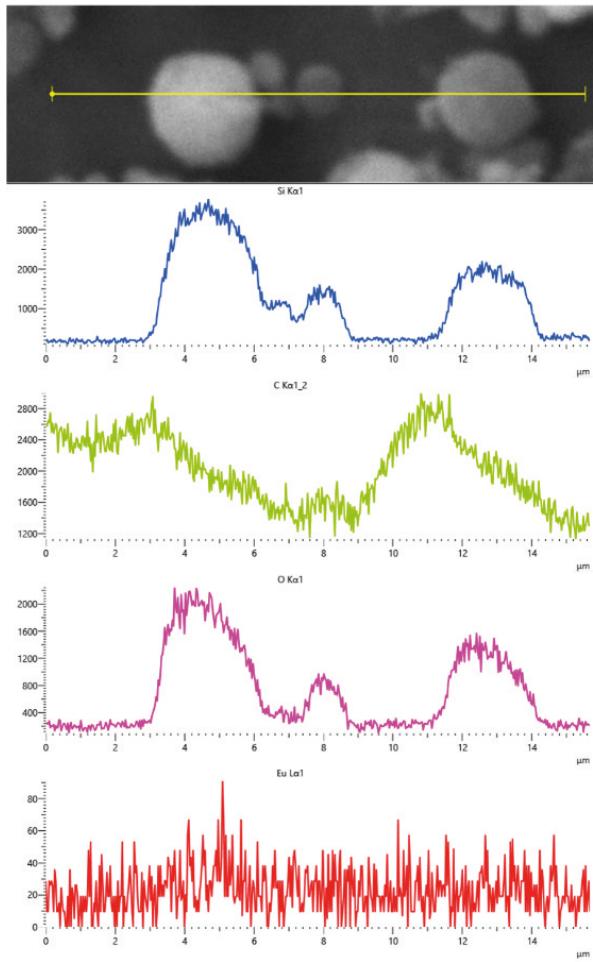


Figura 3: Transecto Elementar EDS das NPSi@EuTTA

No transecto, a presença dos picos está associada a presença do elemento no respectivo limite delimitado pela linha amarela, através dessa informação, é possível constatar nos gráficos de transecto elementar da figura 3 os principais elementos que compõem as nanopartículas, sendo eles o silício (Si) e o oxigênio (O). A forma como os outros elementos estão situados ao longo da amostra também são dados relevantes pois permitem constatar de modo qualitativo se houve a inserção do complexo luminescente nos sistemas, isso ocorre porque todo o carbono e európio presentes na amostra são provenientes do complexo, uma vez que as nano partículas de sílica são compostas apenas por silício e oxigênio. Nos gráficos de distribuição elementar do carbono percebe-se que ele se encontra disposto nos picos referentes as nanopartículas, embora apareçam linhas que atestam a presença do elemento no entorno. Já nos gráficos do európio, apesar de haver um aumento nas linhas dos gráficos próximos aos picos referentes as nanopartículas, a presença do elemento é atestada nos gráficos de EDS nas análises de MET da figura 4.

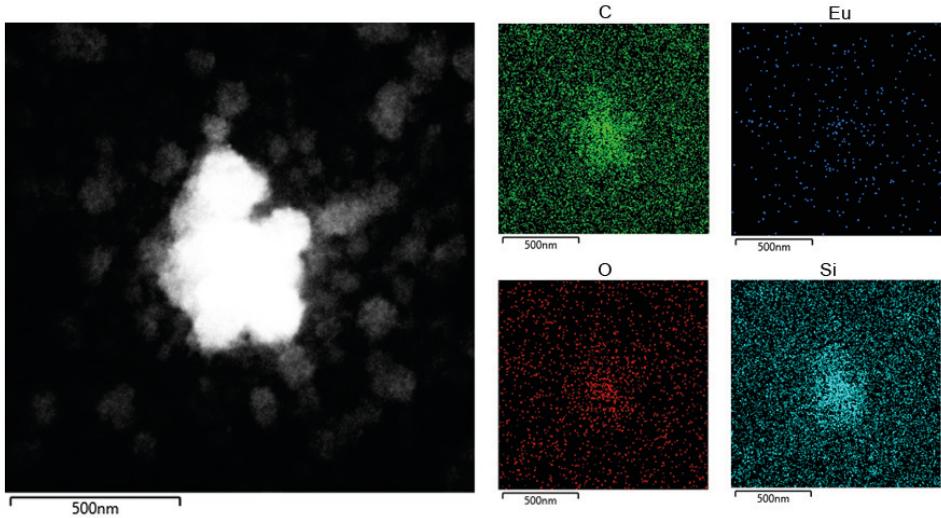


Figura 4: MET e análise EDS das NPSi@Eutta

Com a composição das NPSi@Eutta evidenciada, partiu-se para a análise da morfologia das imagens em escalas menores, tendo como objetivo constatar a estrutura *core/shell*, na figura 5a encontra-se a menor escala de partícula presente na amostra, (sendo a maior parte da amostra composta por aglomerados dessas partículas), enquanto na figura 5b é possível visualizar em uma ampliação, uma das nanopartículas que tem o diâmetro de aproximadamente 19nm.

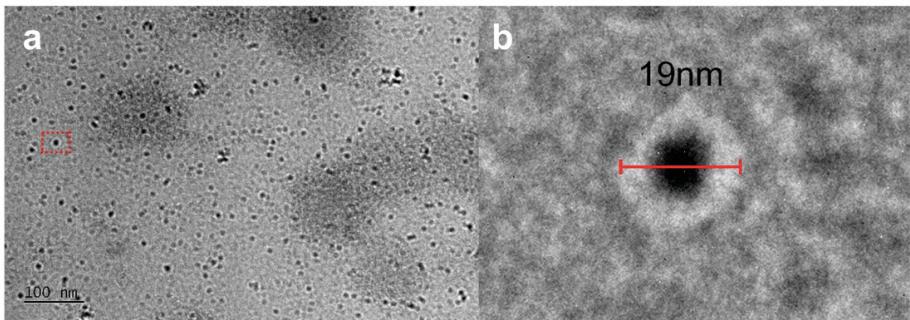


Figura 5: Imagem de MET das NPSi@Eutta (a), ampliação de uma das nanopartículas presentes na imagem.

A maioria das NPSi@Eutta presentes na figura 5a apresentam a mesma estrutura da figura 5b com variação de ± 1 nm em seu diâmetro, na ampliação da figura 5b pode-se constatar a estrutura *core/shell*. Como a formação das imagens de MET está associada a passagem de um feixe de elétrons pela amostra, que posteriormente atinge uma tela fluorescente e gera diferentes tonalidades de acordo com a densidade, espessura e

difração do material, é possível afirmar, juntamente com os dados de distribuição elementar, que a diferença de tonalidade da casca e do núcleo é uma evidência de que o complexo luminescente foi inserido de acordo com a estrutura proposta. Outro dado que corrobora com isso são as imagens de microscopia de fluorescência confocal da figura 6, que atestam a luminescência do material.

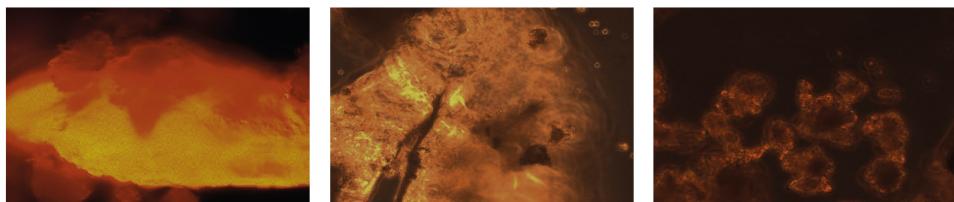


Figura 6: Imagem de microscopia de fluorescência confocal

As imagens da figura 6 permitem avaliar de forma qualitativa o perfil de emissão das NPSi@Eutta que apresentam um resultado esperado para o dopante utilizado, pois o complexo de $[\text{Eu(tta)}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ possui emissão no espectro visível da cor vermelha descrito na literatura por Binnemans (2015).

CONCLUSÃO

A partir dos dados expostos foi possível inferir a eficiência da síntese W/O para a produção de partículas de sílica *core/shell* em escala nanométrica evidenciadas na figura 5, sendo também possível constatar a presença no dopante na amostra. Os dados de fluorescência confocal atestam a luminescência das NPSi@Eutta mesmo após suscetíveis lavagens do sólido em etanol (que é um solvente do dopante) o que é um bom indicativo, visto que a sua luminescência e presença no sistema sugere a possibilidade de o dopante compor a parte do “core” do sistema *core/shell*. O planejamento futuro desse estudo tem como objetivo realizar a caracterização fotoluminescente do material e utilizar os complexos com fármacos para empregar os novos sistemas em testes de reações enzima-substrato avaliando a atividade biológica desses materiais tal como a sua eficácia como biomarcadores de agentes específicos.

AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento: CAPES, CNPq e FAPESB; aos institutos: INCT-Energia & Ambiente e INCITE-FAPESB Nanotecnologia (PIE0003/2022).

REFERÊNCIAS

AUGER, Aurélien et al. **A comparative study of non-covalent encapsulation methods for organic dyes into silica nanoparticles.** Nanoscale research letters, v. 6, p. 1-12, 2011.

BINNEMANS, Koen. **Interpretation of europium (III) spectra.** Coordination Chemistry Reviews, v. 295, p. 1-45, 2015.

CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. **Europium thenoyltrifluoroacetone, preparation and fluorescence properties.** Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 27, n. 1, p. 255-259, 1965.

LOURENÇO, Ana Valéria S. et al. **Luminescent material based on the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex incorporated into modified silica particles for biological applications.** Journal of Inorganic Biochemistry, v. 123, p. 11-17, 2013.

STÖBER, Werner; FINK, Arthur; BOHN, Ernst. **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.** Journal of colloid and interface science, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968

CAPÍTULO 4

REAÇÕES FOTOQUÍMICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414104>

Data de aceite: 06/11/2024

Filipe Belarmino de Lima

Universidade Federal do Pará

Belém - Pará

<https://lattes.cnpq.br/5496356160511534>

Resumo: Neste capítulo serão apresentados resultados referentes à fotoquímica na transferência de hidrogênio. Aqui a abordagem é computacional e, logicamente, química. Esses resultados fazem parte da revisão bibliográfica contida na Tese de Doutorado “ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO FOTOINDUZIDA NO TIOFENOL E EM ALGUNS DE SEUS DERIVADOS”, do próprio autor.

INTRODUÇÃO

No presente capítulo, serão expostos estudos já discutidos na literatura, na área de química computacional, na investigação de reações envolvendo transferência fotoinduzida de hidrogênio (TFH).

PROCESSOS FOTOQUÍMICOS

A Figura 1 ilustra a reação de fototautomerização envolvendo os tautômeros amino-oxo (AO) e imino-oxo (IO) da metilcitosina (LI e BLANCAFORT, 2013):

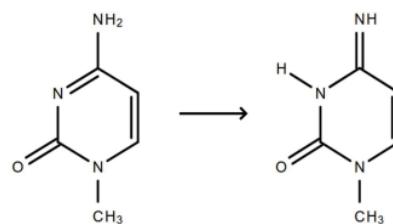


Figura 1. Reação entre os tautômeros amino-oxo (AO) e imino-oxo (IO) da metilcitosina.

Os cálculos foram feitos a nível CASSCF/CASPT2, com os caminhos de reação gerados através do método de interpolação de coordenadas entre as estruturas otimizadas. Nas intersecções cônicas, o cálculo CASSCF/CASPT2, com espaço ativo envolvendo 14 elétrons em 10 orbitais (CAS(14,10)), foi capaz de descrever corretamente a degenerescência energética da região de cruzamento.

Portanto, mesmo com o preço de se aumentar consideravelmente o custo computacional, o método CASPT2 pode ser benéfico na descrição de sistemas moleculares. Com respeito à estrutura de transição conectando os mínimos das estruturas AO e IO, ela foi caracterizada como sendo de simetria, e a barreira de tautomerização calculada no estado fundamental foi de 1,80 eV. Foi constatado que, com a excitação na região de Frank-Condon na geometria do estado fundamental da estrutura AO, o tautômero IO pode ser obtido a partir da intersecção cônica. Na Figura 2 é mostrado o perfil CASPT2 das curvas de energia potencial:

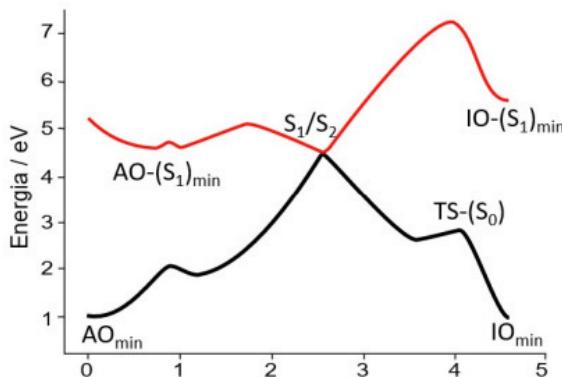


Figura 2. Curvas de energia potencial CASPT2 ao longo da tautomerização AO → IO. A partir da intersecção cônica S_1/S_2 , o tautômero IO é obtido. Figura adaptada de Li e BLANCAFORT (2013).

Outro estudo fotoquímico importante foi realizado para a molécula do 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (PQol), cuja estrutura é mostrada na Figura 3 (CSEHI, WOYWOD, et al., 2013):

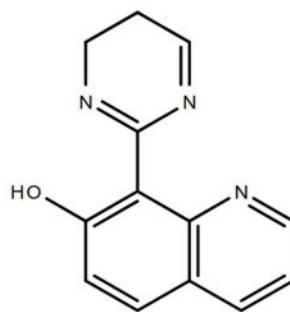


Figura 3. Estrutura da molécula 8-(pirimidina-2-yl)quinolin-ol (PQol).

Para esta molécula, o método CASSCF foi empregado com seis estados excitados. Os resultados mostraram que na reação de transferência de hidrogênio o processo é também controlado pelo ângulo de torção (Figura 4).

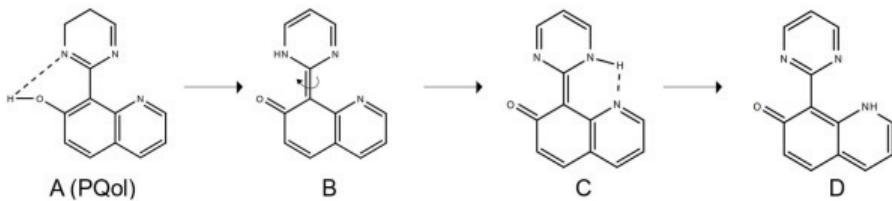


Figura 4. Diferentes geometrias na migração do hidrogênio a partir do PQol.

Os autores empregaram o método MP2 para determinação das geometrias dos isômeros terminais (A e D). Os resultados do CASSCF mostraram que não há estabilização nos estados excitados para as geometrias que não contêm o plano C_s .

Na investigação teórico/experimental do processo TFH na molécula 1,8-dihydroxi - 9,10 - antraquinona (DHAQ), Mohammed e colaboradores (2014) observaram que a forma mais estável da molécula DHAQ no estado S_2 corresponde àquela contendo duas ligações de hidrogênio intramoleculares (DHAQ-2B), enquanto que no estado S_0 a molécula apresenta somente uma ligação de hidrogênio intramolecular (DHAQ-1B) (Figura 5).

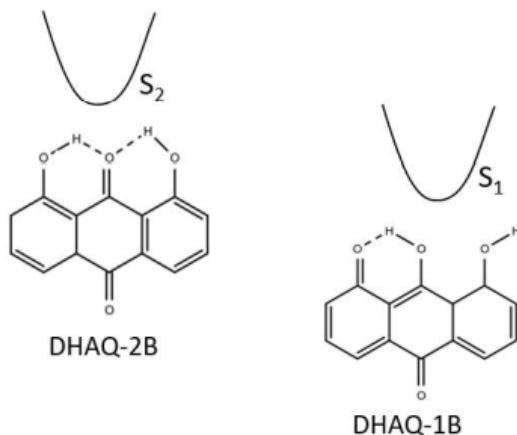


Figura 5. Estruturas de mínimo DHAQ-2B e DHAQ-1B nos estados S_0 e S_2 , respectivamente.

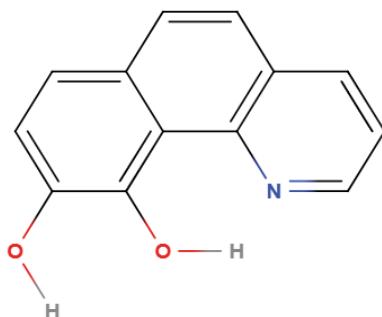


Figura 6. 9,10 - dihidroxibenzo[h]quinolina (9-10-HBQ)

Com uma estrutura muito similar ao DHAQ, a 9,10-dihidroxibenzo[h]quinolina (9-10-HBQ) (Figura 6) também foi estudada com o cálculo TD-DFT/B3LYP, no âmbito da transferência fotoinduzida de próton (PTFP) (YANG, WU, et al., 2018).

Apartir dessa estrutura de partida, duas transferências de próton ocorrem (hidrogênios dos respectivos oxigênios). Na segunda transferência de hidrogênio (do grupo OH mais à esquerda), há uma barreira de energia, dificultando o processo de transferência de próton. Para a estrutura resultante do segundo processo de transferência, o cálculo TD-DFT para a força de oscilador na transição para o primeiro estado excitado forneceu um valor de 0,0749, o que corrobora a dificuldade desse composto ser observado experimentalmente. Vale ressaltar que o cálculo TD-DFT, apesar de ser muito menos custoso, pode descrever bem os estados excitados, o que é algo muito positivo em se tratando de custo-benefício.

Outra aplicação importante do formalismo TD-DFT é o estudo de processos de transferência fotoinduzida de hidrogênio para a molécula oNBA. Mewes e Dreuw (MEWES e DREUW, 2013) mostraram que o cálculo TD-DFT com o funcional PBE, na base def2-TZVP, para os estados fundamental e tripleno, fornece superfícies de energia potencial concordantes com os resultados RI-CC2 (Figura 7):

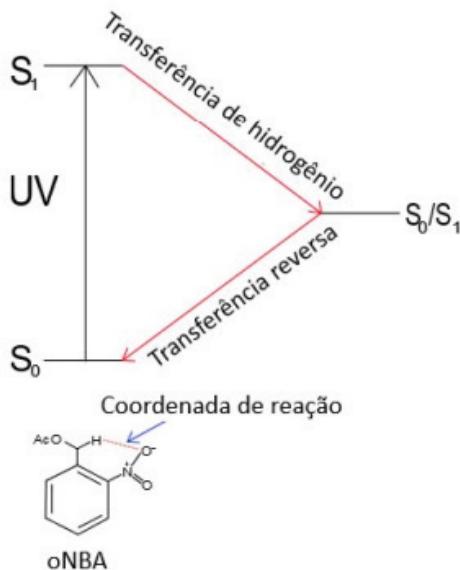


Figura 7. Esquema PTFH via intersecção cônica, a partir da qual a molécula oNBA é regenerada por energia térmica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Química Computacional constitui uma ferramenta poderosa no campo de reações químicas, o que inclui a investigação de processos fotoquímicos. Ao se utilizar um método computacional que recupera mais energia de correlação, deve-se ter em mente o custo computacional deve ser levado em conta. Alternativamente, empregar um nível menor de cálculo pode ser vantajoso. Por exemplo, o formalismo TD-DFT pode ser aplicável na descrição de estados excitados, oferecendo bons resultados com um custo computacional bem menor.

REFERÊNCIAS

1. LI, Q.; BLANCAFORT, L. Photochemistry and photophysics of the amino and imino tautomers of 1-methylcytosine: Tautomerisation as a side product of the radiationless decay. *Photochemical & photobiological sciences*, v. 12, 2013.
2. CSEHI, A. et al. Ab initio studies of two pyrimidine derivatives as possible photo-switch systems. *Central European Journal of Physics*, v. 11, p. 1644-3608, 2013.
3. MOHAMMED, O. F. et al. Excited-State Intramolecular Hydrogen Transfer (ESIHT) of 1,8-Dihydroxy-9,10-anthraquinone (DHAQ) Characterized by Ultrafast Electronic and Vibrational Spectroscopy and Computational Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 1089-5639, 2014.
4. YANG, D. et al. Exploring excited-state proton transfer mechanism for 9,10- dihydroxybenzo[h] quinolone. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 31, p. 0894-3230, 2018.
5. MEWES, J.-M.; DREUW, A. On the role of singlet versus triplet excited states in the uncaging of ortho-nitrobenzyl caged compounds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 1463- 9076, 2013.

CAPÍTULO 5

A CIFRA DE HILL COMO APLICAÇÃO LÚDICA NO ENSINO DE MATRIZES NO ENSINO MÉDIO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414105>

Data de aceite: 08/11/2024

Weslay Vieira de Araujo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Parnaíba – PI
<https://orcid.org/0009-0000-6786-7248>

Jamisson Ferreira dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Cocal – PI
<https://orcid.org/0009-0001-5136-6956>

Kécia Silva Araujo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Cocal – PI
<https://orcid.org/0009-0004-6719-4126>

Kristian Pessoa dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Parnaíba – PI
<https://orcid.org/0000-0002-8305-8122>

Davi Ribeiro dos Santos

Universidade Vale do Acaraú, Sobral – CE
<https://orcid.org/0000-0002-1505-9051>

RESUMO: Este artigo apresenta os resultados de uma pesquisa do tipo bibliográfica sobre criptografia, com foco na Cifra de Hill e na sua utilização como ferramenta lúdica no ensino de matrizes. A criptografia, amplamente utilizada na proteção de dados e informações

nos dias de hoje, assim como qualquer outra invenção do homem, passou por diversas mudanças ao longo do tempo. Desde as cifras de substituição, utilizadas principalmente pelo imperador Júlio Cesar, até a criptografia quântica, especialmente usada pelos serviços de inteligência, foram inúmeras cifras criadas e utilizadas no decorrer dos séculos. Umas facilmente quebráveis, outras extremamente seguras – mérito da matemática – todas as cifras já criadas revelam o fascinante mundo da criptografia, riquíssimo histórica e matematicamente. A cifra de Hill se mostra uma boa ferramenta para a abordagem do conteúdo de matrizes no ensino médio, utilizando-a como ferramenta lúdica, e diferente da tradicional associação feita com tabelas. Neste trabalho serão expostos alguns resultados de Aritmética modular e álgebra, em especial, resultados como congruências, relações de equivalência classes de equivalência e operações matriciais em \mathbb{Z}_{26} . Tal exposição tem como objetivo dar fundamento ao funcionamento do método criptográfico conhecido como Cifra de Hill, objeto de estudo desse artigo.

PALAVRAS-CHAVE: matemática; criptografia; cifra de hill; matrizes.

HILL'S CIPHER AS A PLAYFUL APPLICATION IN TEACHING MATRICES IN SECONDARY EDUCATION

ABSTRACT: This article presents the results of a bibliographic research on cryptography, focusing on the Hill Cipher and its use as a playful tool in the teaching of matrices. Encryption, widely used in data and information protection today, as well as any other invention of man, has undergone several changes over time. From the substitution ciphers, used mainly by Emperor Julius Caesar, to quantum cryptography, especially used by intelligence services, numerous ciphers have been created and used over the centuries. Some easily breakable, others extremely secure – merit of mathematics – all the ciphers already created reveal the fascinating world of cryptography, rich historically and mathematically. Hill's cipher proves to be a good tool for addressing the content of matrices in high school, using it as a playful tool, and different from the traditional association made with tables. In this work will be exposed some results of modular arithmetic and algebra, in particular, results such as congruences, equivalence relationships equivalence classes and matrix operations in \mathbb{Z}_{26} . This exhibition aims to support the functioning of the cryptographic method known as Hill Cipher, the object of study of this article.

Keywords: math; cryptography; hill cipher; matrices.

INTRODUÇÃO

O ensino da matemática, de uma forma geral, baseia-se nas possibilidades de uso do que se estuda, tendo como princípio a adequação das regras matemáticas para o uso no cotidiano. O ensino da matemática no ensino médio, mais especificamente, busca estreitar as relações dos conteúdos abordados em sala com o seu uso no dia a dia, uma vez que a associação com a matemática pura, somente, não oferece benefícios para o aprendizado do aluno. “Mover-se da referência à matemática pura para a referência a vida real pode resultar em reflexões sobre a matemática e suas aplicações”. (Skovsmose, 2000, p. 1).

Os objetivos do Ensino Médio em cada área do conhecimento devem envolver, de forma combinada, o desenvolvimento de conhecimentos práticos, contextualizados, que respondam às necessidades da vida contemporânea, e o desenvolvimento de conhecimentos mais amplos e abstratos, que correspondam a uma cultura geral a uma visão de mundo. [...] (Brasil, 1999, p. 6).

Ainda sobre o pensamento, Brasil (1999, p. 40) diz que:

No que diz respeito ao caráter instrumental da Matemática no Ensino Médio, ela deve ser vista pelo aluno como um conjunto de técnicas e estratégias para serem aplicadas a outras áreas do conhecimento, assim como para a atividade profissional. Não se trata de os alunos possuírem muitas e sofisticadas estratégias, mas sim de desenvolverem a iniciativa e a segurança para adaptá-las a diferentes contextos, usando-as adequadamente no momento oportuno.

Por outro lado, a inserção de temas ligados à tecnologia ainda no âmbito escolar favorece para um desenvolvimento educacional mais satisfatório, pois propicia a utilização de tecnologias no processo de ensino, desencadeia a curiosidade pelos processos usados no funcionamento das tecnologias atuais, além de oferecer novas possibilidades de formação superior e/ou qualificação para o mercado de trabalho.

O impacto da tecnologia na vida de cada indivíduo vai exigir competências que vão além do simples lidar com as máquinas. A velocidade do surgimento e renovação de saberes e de formas de fazer em todas as atividades humanas tornarão rapidamente ultrapassadas a maior parte das competências adquiridas por uma pessoa ao início de sua vida profissional. (Brasil, 1999, p. 41).

Outro ponto a ser abordado é a utilização de ferramentas lúdicas no processo de ensino. A utilização de tais ferramentas tem como objetivo auxiliar no entendimento da teoria através de jogos e dinâmicas, tirando o peso da matemática pura e trabalhando sua aplicabilidade.

A Matemática lúdica é uma ferramenta essencial pronta a atender à necessidade de elaborar pedagogicamente aulas com maior aproveitamento e entretenimento, ajudando o aluno a analisar, compreender e elaborar situações que possam resolver determinados problemas que sejam propostos pelo professor permitindo a análise e compreensão da proposição exposta pelo aluno – o resultado – e assim adquirir conhecimento, interpretar e articular métodos para argumentar e concretizar problemas. (Da Cunha; Da Silva, 2012, p. 2).

Sobre a temática, Da Silva (2013, p. 5) diz que:

Os objetivos da implantação da Matemática lúdica no ensino é trazer o aluno para a sala de aula disposto a aprender se divertindo. O incentivo para participação das aulas lúdicas, não quer dizer que o aluno tem que ir à escola somente brincar, o aluno tem que ver a aula de Matemática como uma prazerosa atividade de aprendizagem e não como ainda é vista em alguns ambientes educacionais, como aula de repetição e memorização, e logo após a prova o assunto que foi transmitido durante as aulas seja esquecido.

O uso de meios lúdicos no ensino de matrizes busca oferecer novas abordagens para um conteúdo que, geralmente, é visto como difícil e pouco utilizado no cotidiano do aluno. Comumente associado à análise de tabelas, o conteúdo de matrizes torna-se enfadonho, já que pouco oferece ao aluno na perspectiva de utilização.

A utilização de um método criptográfico como ferramenta lúdica abre possibilidade para a inserção de temas atuais em sala de aula que são utilizados em diversas áreas. A mais óbvia é a utilização da criptografia nos meios de comunicação, em especial as redes sociais. Utilizar essa narrativa em sala faz com que os alunos tenham interesse do que acontece durante o funcionamento dos meios que são mais utilizados hoje em dia. Abre espaço também para a abordagem de outros métodos criptográficos, além de uma análise do contexto histórico atrelado às diversas cifras existentes.

Um dos principais aspectos que explicam a evolução humana no decorrer da história é o desenvolvimento da comunicação e da transmissão de conhecimento. Junto a esse desenvolvimento humano, sempre houve a necessidade de se manter em segredo determinadas informações, sejam elas mensagens de amor ou planos de guerra.

Antes mesmo da existência da criptografia, já se fazia necessário esconder determinadas informações, e tal ação era feita utilizando a esteganografia. Do grego *esteganos*, coberto, e *graphein*, escrever, nada mais é do que ocultar a existência de uma determinada mensagem. Com o passar do tempo, os métodos esteganográficos foram se tornando populares e, consequentemente, inúteis. Partindo da necessidade de se obter novas formas de se comunicar de forma secreta e usando como base o desenvolvimento de novas ideias e das ciências (em especial, a matemática), deu-se origem a criptografia, do grego *kriptos*, oculto, e *graphein*, escrever, que se difere da esteganografia no objetivo. Segundo Singh (2003, p. 22), “O objetivo da criptografia não é ocultar a existência de uma mensagem, e sim esconder o seu significado”.

A criptografia, assim como diversas outras coisas que utilizamos no cotidiano, teve seu desenvolvimento ligado com o desenrolar de guerras e batalhas. Numa guerra, dois lados que se confrontam sempre buscam estar um passo à frente de seu inimigo, daí entra a criptografia, utilizada na comunicação entre aliados que buscavam esconder seus planos de inimigos. Para Singh (2003, p. 11), “Foi a ameaça da interceptação pelo inimigo que motivou o desenvolvimento de códigos e cifras, técnicas para mascarar uma mensagem de modo que só o destinatário possa ler o conteúdo”.

Nas seções a seguir veremos alguns conceitos importantes para o desenvolvimento e entendimento da cifra de Hill.

TEORIA DOS NÚMEROS

Aqui estão descritos alguns tópicos de teoria dos números que são necessários na compreensão e desenvolvimento da cifra de Hill. Para um estudo aprofundado desses e de outros tópicos relacionados à aritmética modular, recomendo a leitura de (Alencar Filho, 1981), (Burton, 2016) e (Santos, 2015).

Congruência

Definição 2.1 Seja n um número inteiro positivo dado. Diz-se que os inteiros a e b são *congruentes módulo n*, simbolizando por

$$a \equiv b \pmod{n}$$

se n divide a diferença $a-b$, ou seja, desde que $a-b=kn$ para algum inteiro k . Quando $n \nmid (a-b)$, dizemos que a é *incongruente a b módulo n*, e neste caso escrevemos $a \not\equiv (mod n)$.

Exemplo 2.1 Pela definição, temos

- a. $31 \equiv 1 \pmod{10}$, pois $10| (31-1)$;
- b. $15 \not\equiv 2 \pmod{7}$, pois $7 \nmid (15-2)$.

Teorema 2.1 Para inteiros arbitrários a e b , $a \equiv b \pmod{n}$ se, e somente se, a e b deixam o mesmo resto quando divididos por n .

Demonstração: Uma solução para o Teorema acima pode ser encontrada em (Alencar Filho, 1981).

Exemplo 2.2 Podemos comprovar o item a) do exemplo anterior utilizando tal Teorema, já que 31 e 1 deixam o mesmo resto quando divididos por 10, o que notamos utilizando o algoritmo da divisão

$$31 = 10 \cdot 3 + 1 \text{ e } 1 = 10 \cdot 0 + 1.$$

ÁLGEBRA

Abaixo são listados alguns resultados importantes que são utilizados no funcionamento da cifra de Hill. Para um melhor entendimento sobre esses resultados, incido o estudo de (Boldrini, 1980), (Domingues, 2003), (Gonçalves, 2013), (Iezzi; Hazzan, 1977) e (Leon, 2014).

Relação de equivalência

Definição 3.1 Uma relação R sobre um conjunto E não vazio é chamado *relação de equivalência* sobre E se, e somente se, R é reflexiva, simétrica e transitiva. Ou seja, R deve cumprir, respectivamente, as seguintes propriedades:

- I. **Reflexiva:** Se $x \in E$, então xRx ;
- II. **Simétrica:** Se $x, y \in E$ e xRy , então yRx ;
- III. **Transitiva:** Se $x, y, z \in E$ e xRy e yRz , então xRz .

Exemplo 3.1 Verificamos que a relação R em \mathbb{Z} definida por

$$aRb \Leftrightarrow a \equiv b \pmod{m}$$

é uma relação de equivalência analisando os três itens:

- I. **Reflexiva:** vemos que aRa , $\forall a \in \mathbb{Z}$, pois

$$a - a = 0 = m \cdot 0 \Rightarrow a \equiv a \pmod{m}.$$

- II. **Simétrica:** tomando $a, b \in \mathbb{Z}$ tais que aRb , temos

$$\begin{aligned} a \equiv b \pmod{m} &\Rightarrow a - b = mk, k \in \mathbb{Z} \\ &\Rightarrow -(b - a) = mk \\ &\Rightarrow b - a = -mk \end{aligned}$$

$$\Rightarrow b - a = m \cdot (-k), -k \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow b \equiv a \pmod{m}.$$

III. Transitiva: tomando $a, b, c \in \mathbb{Z}$ tais que aRb e bRc , temos

$$a \equiv b \pmod{m} \Leftrightarrow a - b = k_1 m, k_1 \in \mathbb{Z} \quad (*)$$

$$b \equiv c \pmod{m} \Leftrightarrow b - c = k_2 m, k_2 \in \mathbb{Z} \quad (**).$$

Somando (*) e (**), temos

$$(a - b) + (b - c) = k_1 m + k_2 m$$

$$a - c = (k_1 + k_2)m, k_1 + k_2 \in \mathbb{Z}$$

$$\Rightarrow a \equiv c \pmod{m}.$$

Classe de equivalência

Definição 3.2 Seja R uma determinada relação de equivalência sobre E . Dado a , com $a \in E$, chama-se *classe de equivalência* determinada por a , módulo R , o subconjunto \bar{a} de E constituído pelos elementos x tais que xRa . Em símbolos:

$$\bar{a} = \{x \in E | xRa\}.$$

Proposição 3.1 Seja \sim uma relação de equivalência em um conjunto A e sejam $x, y \in A$. Então

1. $\bar{x} = \bar{y} \Leftrightarrow x \sim y$.
2. $\bar{x} \neq \bar{y} \Leftrightarrow \bar{x} \cap \bar{y} = \emptyset$.
3. $\bigcup_{x \in A} \bar{x} = A$.

Demonstração: A demonstração da proposição acima pode ser encontrada em (Gonçalves, 2013).

Conjunto quociente

Definição 3.3 O conjunto das classes de equivalência módulo R será indicado por E/R e chamado de *conjunto quociente* de E por R . Ou seja,

$$E/R = \{\bar{a} | a \in E\}.$$

Durante todo o artigo resumiremos à utilização do conjunto quociente de \mathbb{Z} pela relação R definida no exemplo 3.1, o qual será denotado aqui por \mathbb{Z}_m .

A proposição a seguir trata do número de classes contidas em \mathbb{Z}_m .

Proposição 3.2 Se $n \in \mathbb{N} - \{0\}$ então $\mathbb{Z}_n = \{\bar{0}, \bar{1}, \dots, \bar{n-1}\}$ é um conjunto contendo exatamente n classes de equivalência.

Demonstração: Tal demonstração pode ser encontrada em (Gonçalves, 2013).

Exemplo 3.2 Pela proposição, o conjunto \mathbb{Z}_{26} contém 26 classes de equivalência, que podem ser escritas da forma

$$\bar{n} = \{a \in \mathbb{Z} | a \equiv n \pmod{26}\} = \{n + 26k, k \in \mathbb{Z}\}.$$

Pelas proposições 3.1 e 3.2, podemos descrever \mathbb{Z}_{26} como

$$\mathbb{Z}_{26} = \{\bar{0}, \bar{1}, \bar{2}, \dots, \bar{25}\}.$$

A partir de agora, iremos considerar elementos de uma mesma classe como sendo iguais, sem a necessidade de utilizar a barra usual de uma classe de equivalência. Tal decisão tem como objetivo não carregar muitas notações no decorrer do artigo, e não representa um risco de eventuais erros.

Outra estratégia que adotaremos é, sempre que necessário, considerar o representante de uma determinada classe como sendo um número entre 0 e 25, também sem risco de erros, e com o objetivo de facilitar o funcionamento da cifra de Hill mais adiante.

Matrizes em \mathbb{Z}_{26}

Nesta seção trataremos apenas de matrizes quadradas, matrizes linha e matrizes coluna, cujos elementos são classes em \mathbb{Z}_{26} , que serão as utilizadas no funcionamento da cifra de Hill. Isto é, iremos tratar de matrizes na forma

$$\begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}, a_{ij} \in \mathbb{Z}_{26}.$$

Definição 3.4 (Igualdade). Duas matrizes A e B , de mesma ordem, são ditas *iguais* se $a_{ij} = b_{ij}$ em \mathbb{Z}_{26} , $\forall i, j$.

Exemplo 3.3 As matrizes $A = \begin{bmatrix} 1 & 4 \\ 2 & 7 \end{bmatrix}$ e $B = \begin{bmatrix} 27 & 82 \\ -24 & 33 \end{bmatrix}$ são ditas iguais em \mathbb{Z}_{26} e escrevemos

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 4 \\ 2 & 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 27 & 82 \\ -24 & 33 \end{bmatrix} = B,$$

pois $1=27$, $4=84$, $2=-24$ e $7=33$ em \mathbb{Z}_{26} .

Definição 3.5 (Multiplicação por escalar). Se A é uma matriz e $\alpha \in \mathbb{Z}_{26}$ um escalar, então αA é a matriz cujo elemento da i -ésima linha e j -ésima coluna é αa_{ij} .

Exemplo 3.4 Sendo $\alpha = 5$ e $A = \begin{bmatrix} 4 & 9 \\ 8 & -2 \end{bmatrix}$, temos

$$\alpha A = 5 \cdot \begin{bmatrix} 4 & 9 \\ 8 & -2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 20 & 45 \\ 40 & -10 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 20 & 19 \\ 14 & 16 \end{bmatrix}.$$

Definição 3.4 (Adição). Se $A = (a_{ij})$ e $B = (b_{ij})$ são duas matrizes de mesma ordem, então a **soma** $A+B$ é a de ordem igual a ordem de A e B , cujo elemento da i -ésima linha e j -ésima coluna é $a_{ij} + b_{ij}$.

Exemplo 3.5 Dadas as matrizes $A = \begin{bmatrix} 1 \\ 12 \end{bmatrix}$ e $B = \begin{bmatrix} -5 \\ 13 \end{bmatrix}$, temos

$$A + B = \begin{bmatrix} 1 + (-5) \\ 12 + 13 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ 25 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 22 \\ 25 \end{bmatrix}.$$

Definição 3.5 (Multiplicação de matriz). Se $A = (a_{ij})$ é uma matriz $m \times n$ e $B = (b_{ij})$ é uma matriz $n \times r$, então o *produto* $AB = C = (c_{ij})$ é a matriz $m \times r$ cujos elementos são definidos por

$$c_{ij} = [a_{i1} \ \cdots \ a_{in}] \cdot \begin{bmatrix} b_{1j} \\ \vdots \\ b_{nj} \end{bmatrix} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}.$$

Exemplo 3.6 Sejam $A = \begin{bmatrix} 4 & 7 \\ 3 & 1 \end{bmatrix}$ e $B = \begin{bmatrix} 15 \\ 2 \end{bmatrix}$, temos

$$AB = \begin{bmatrix} 4 & 7 \\ 3 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 15 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 74 \\ 47 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 22 \\ 21 \end{bmatrix}.$$

Exemplo 3.7 Sejam $C = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ e $D = \begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 4 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$, temos

$$CD = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 4 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3+0+0 & 7+0+0 \\ 0+4+0 & 0+2+0 \\ 0+0+2 & 0+0+1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 4 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}.$$

Definição 3.6 (Transposta). A *transposta* de uma matriz $A_{m \times n}$ é uma matriz $B_{n \times m}$ definida por

$$b_{ji} = a_{ij}.$$

para $j=1, 2, \dots, m$ e $i=1, 2, \dots, n$. A transposta de A é denotada como A^T .

Exemplo 3.8 Dada $A = \begin{bmatrix} 12 & 8 \\ 15 & 3 \end{bmatrix}$, temos

$$A^T = \begin{bmatrix} 12 & 15 \\ 8 & 3 \end{bmatrix}.$$

Definição 3.7 (Inversão de matriz). Uma matriz quadrada de ordem n é dita *invertível* se existe uma matriz B tal que $AB=BA=I$, onde I é a matriz identidade. A matriz B é dita a *inversa* de A e denotada por A^{-1} .

Exemplo 3.9 As matrizes $A = \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 15 & 10 \end{bmatrix}$ e $B = \begin{bmatrix} 20 & 3 \\ 9 & 19 \end{bmatrix}$ são inversas, já que

$$AB = \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 15 & 10 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 20 & 3 \\ 9 & 19 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 105 & 104 \\ 390 & 235 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

e

$$BA = \begin{bmatrix} 20 & 3 \\ 9 & 19 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 15 & 10 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 105 & 130 \\ 312 & 235 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Definição 3.8 (Determinante ($n \leq 3$)). Seja A uma matriz de ordem n . Chamamos *determinante* da matriz A (e indicamos por $\det A$) o número que podemos obter operando com os elementos de A da seguinte forma:

1. Se A é de ordem $n=1$, então $\det A$ é o único elemento de A . $A = (a_{11}) \Rightarrow \det A = a_{11}$.

2. Se A é de ordem $n=1$, então $\det A$ é o produto dos elementos da diagonal principal menos o produto dos elementos da diagonal secundária.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \Rightarrow \det A = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}.$$

3. Se A é de ordem $n=3$, isto é,

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix},$$

definimos:

$$\begin{aligned} \det A = & a_{11} \cdot a_{22} \cdot a_{33} + a_{12} \cdot a_{23} \cdot a_{31} + a_{13} \cdot a_{21} \cdot a_{32} - \\ & - a_{13} \cdot a_{22} \cdot a_{31} - a_{11} \cdot a_{23} \cdot a_{32} - a_{12} \cdot a_{21} \cdot a_{33} \end{aligned}$$

Definição 3.9 Seja A uma matriz quadrada de ordem n e seja a matriz M_{ij} de ordem ($n=1$) obtida de A eliminando-se a linha i e a coluna contendo a_{ij} . Definimos o *cofator* Δ_{ij} de a_{ij} por

$$\Delta_{ij} = (-1)^{i+j} \det M_{ij}.$$

Definição 3.10 Seja A uma matriz quadrada de ordem n , chamaremos de *matriz dos cofatores de A* , e denotaremos por \bar{A} , a matriz obtida com a substituição de cada elemento por seu cofator. Ou seja,

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} \Delta_{11} & \cdots & \Delta_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta_{n1} & \cdots & \Delta_{nn} \end{bmatrix},$$

onde Δ_{ij} é o cofator de a_{ij} da matriz A .

A transposta de \bar{A} é chamada de *matriz adjunta de A* e denotada por $\text{adj}A$. Isto é,

$$\text{adj}A = \begin{bmatrix} \Delta_{11} & \cdots & \Delta_{n1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Delta_{1n} & \cdots & \Delta_{nn} \end{bmatrix}$$

Definição 3.11 (Determinante (caso geral)). O *determinante* de uma matriz A de ordem n , denotado por $\det A$, é um escalar associado à matriz A que é definido indutivamente por

$$\det A = \begin{cases} a_{11}, & \text{se } n = 1 \\ a_{11}\Delta_{11} + a_{12}\Delta_{12} + \cdots + a_{1n}\Delta_{1n}, & \text{se } n > 1 \end{cases}$$

na qual

$$\Delta_{1j} = (-1)^{1+j} \det M_{1j}, j = 1, 2, \dots, n.$$

Teorema 3.1 Se M é uma matriz quadrada de ordem n e $\det M \neq 0$, então a inversa de M é

$$M^{-1} = (\det M)^{-1} \cdot \text{adj} M.$$

Demonstração: Uma solução para o Teorema pode ser encontrada em (Boldrini, 1980).

Exemplo 3.10 Iremos calcular a inversa da matriz $A = \begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix}$ utilizando o Teorema 3.1. Inicialmente, verificamos se $\det A \neq 0$, o que, de fato ocorre, já que

$$\det A = 3 \cdot 12 - 5 \cdot 7 = 36 - 35 = 1.$$

Por outro lado, vemos que $(\det A)^{-1} = 1$, uma vez que o inverso de 1 é igual a 1 em \mathbb{Z}_{26} , ou seja, $1 \cdot 1 \equiv 1 \pmod{26}$ (Veja mais sobre o Algoritmo de Euclides em (Alencar Filho, 1981). A matriz adjunta de A é encontrada calculando a transposta da matriz dos cofatores de A , isto é,

$$\text{adj} A = (\bar{A})^T = \begin{bmatrix} 12 & -5 \\ -7 & 3 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} 12 & 21 \\ 19 & 3 \end{bmatrix}^T = \begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix}.$$

Logo, a matriz inversa de A , segundo o Teorema 3.1, é dada por

$$A^{-1} = 1 \cdot \begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix}.$$

Exemplo 3.11 Devemos calcular a matriz inversa de $A = \begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix}$ utilizando o Teorema 3.1.

Primeiramente, calculamos o determinante da matriz dada:

$$\begin{aligned} \det A &= 4 \cdot 1 \cdot 2 + 7 \cdot 3 \cdot 8 + 9 \cdot 5 \cdot 7 - (9 \cdot 1 \cdot 8 + 7 \cdot 5 \cdot 2 + 4 \cdot 7 \cdot 3) \\ &= 8 + 168 + 315 - (72 + 70 + 84) \\ &= 491 - 226 \\ &= 265 \\ &= 5. \end{aligned}$$

Utilizando o Algoritmo de Euclides (ver (Alencar Filho, 1981)), encontramos o inverso do determinante $(\det A)^{-1} = 21$, já que $21 \cdot 5 \equiv 1 \pmod{26}$. Para encontrar a matriz adjunta de A , precisamos primeiro determinar a matriz dos cofatores, ou seja,

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \begin{bmatrix} 2 \cdot 1 - 3 \cdot 7 & -(5 \cdot 2 - 3 \cdot 8) & 5 \cdot 7 - 1 \cdot 8 \\ -(7 \cdot 2 - 9 \cdot 7) & 4 \cdot 2 - 9 \cdot 8 & -(4 \cdot 7 - 7 \cdot 8) \\ 7 \cdot 3 - 9 \cdot 1 & -(4 \cdot 3 - 9 \cdot 5) & 4 \cdot 1 - 7 \cdot 5 \end{bmatrix} \\ \bar{A} &= \begin{bmatrix} -19 & 14 & 27 \\ 49 & -64 & 28 \\ 12 & 33 & -31 \end{bmatrix} \\ \bar{A} &= \begin{bmatrix} 7 & 14 & 1 \\ 23 & 14 & 2 \\ 12 & 7 & 21 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

Assim a matriz adjunta, que é a matriz transposta da matriz dos cofatores, é dada por

$$AdjA = \begin{bmatrix} 7 & 23 & 12 \\ 14 & 14 & 7 \\ 1 & 2 & 21 \end{bmatrix}.$$

Logo, para obter a matriz inversa de A , temos

$$A^{-1} = 21 \cdot \begin{bmatrix} 7 & 23 & 12 \\ 14 & 14 & 7 \\ 1 & 2 & 21 \end{bmatrix}$$

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 147 & 483 & 252 \\ 294 & 294 & 147 \\ 21 & 42 & 441 \end{bmatrix}$$

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix}.$$

CIFRA DE HILL

Nesta seção trataremos do funcionamento da cifra de Hill, importante, porém não tão seguro, método criptográfico para a história da criptografia. Zatti e Beltrame (2006, p. 3) define a cifra de Hill como “uma classe de sistemas poligráficos no qual o texto comum é dividido em conjuntos de n letras, cada um dos quais é substituído por um conjunto de n letras cifradas. As cifras de Hill são baseadas em transformações matriciais”.

Esta cifra foi criada pelo matemático americano Lester Hill, que tinha grande interesse em aplicações matemáticas nas comunicações. Segundo Costa e Caetano (2017, p. 15), a cifra de Hill “contribuiu em larga escala para tornar a criptografia mais algébrica”.

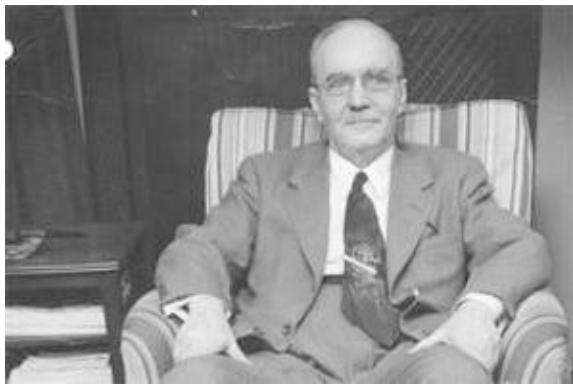


Figura 1 – Lester Hill

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Lester_S._Hill

Abaixo será descrito de forma resumida o passo a passo do funcionamento da cifra.

Pré-codificação

Antes da codificação, precisamos fazer a associação das letras no corpo da mensagem com números, que serão agrupados e escritos em forma de matrizes coluna. Essa associação é necessária, pois possibilita os cálculos que faremos mais adiante.

Uma mensagem codificada com uma matriz $n \times n$ é chamada de “ n -cifra de Hill”. Logo, uma mensagem codificada com uma matriz 2×2 é chamada “2-cifra de Hill”. (De Souza, 2017, p. 2)

Para tal associação, utilizaremos a tabela abaixo, que é uma simplificação da tabela ASCII.

LETRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
NÚMERO	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LETRA	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
NÚMERO	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25

Tabela 1 – Atribuição de valores

Fonte: (Costa; Caetano, 2017).

Como exemplo, codificaremos a mensagem MATEMATICA. Primeiramente, a dividiremos em grupamentos de duas letras, já que a matriz que será usada como chave de codificação será uma matriz quadrada de ordem 2.

M A – T E – M A – T I – C A

Em seguida, cada letra é substituída pelo número associado a ela na tabela mostrada anteriormente.

12 0 – 19 4 – 12 0 – 19 8 – 2 0

Os grupamentos obtidos são organizados em forma de matrizes coluna e estas serão utilizadas na codificação da mensagem, como abaixo

$$\begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 19 \\ 4 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 19 \\ 8 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Codificação

Aqui se inicia a codificação da mensagem. Para tal processo será utilizada a matriz

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix},$$

de ordem 2, e que possui inverso em \mathbb{Z}_{26} , ou seja, existe uma matriz também de ordem 2, tal que o produto entre essas matrizes resulta na matriz identidade em \mathbb{Z}_{26} .

Para codificar os blocos obtidos na pré-codificação, multiplicaremos a matriz utilizada como chave de codificação por cada matriz coluna.

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 36 \\ 60 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 19 \\ 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 85 \\ 143 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7 \\ 13 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 36 \\ 60 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 19 \\ 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 113 \\ 191 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 3 & 7 \\ 5 & 12 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 \\ 10 \end{bmatrix}.$$

Ao fim do processo acima, obtemos as matrizes

$$\begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 7 \\ 13 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 6 \\ 10 \end{bmatrix},$$

que organizadas em blocos e, em seguida, feita a substituição de cada número por sua respectiva letra, de acordo com a tabela anterior. Por fim, os blocos são agrupados e formam a mensagem codificada.

$$\begin{array}{cccccc} 10 & 8 & - & 7 & 13 & - \\ K & I & - & H & N & - \\ 10 & 8 & - & 9 & 9 & - \\ K & I & - & J & J & - \\ K & I & H & N & K & I & J & J & G & K \end{array}$$

Decodificação

Em posse da mensagem codificada, o destinatário iniciará o processo de decodificação transformando a mensagem recebida em blocos de duas letras e, em seguida, substituindo cada letra por seu representante numérico utilizando, de novo, a tabela anterior. Por fim, os blocos numéricos são escritos em forma de matrizes.

$$\begin{array}{cccccc} K & I & H & N & K & I & J & J & G & K \\ K & I & - & H & N & - & K & I & - & J & J & - \\ 10 & 8 & - & 7 & 13 & - & 10 & 8 & - & 9 & 9 & - & 6 & 10 \\ \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 7 \\ 13 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 6 \\ 10 \end{bmatrix}, \end{array}$$

Feito isso, cada matriz acima será multiplicada à esquerda (esta questão de ordem é pelo simples fato de garantir o produto entre as matrizes de codificação e decodificação, as quais são inversas) pela chave de decodificação, que é a matriz

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix}$$

inversa em \mathbb{Z}_{26} à que foi utilizada como chave de codificação e que foi encontrada utilizando o Teorema 3.1.

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 272 \\ 234 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 7 \\ 13 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 331 \\ 186 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 19 \\ 4 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 10 \\ 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 272 \\ 234 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 279 \\ 216 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 19 \\ 8 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 12 & 19 \\ 21 & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 6 \\ 10 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 262 \\ 156 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 19 \\ 4 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 12 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 19 \\ 8 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$12 \ 0 - 19 \ 4 - 12 \ 0 - 19 \ 8 - 2 \ 0$$

M A - T E - M A - T I - C A

MATEMATICA.

Mesmo utilizando matrizes de ordem 2 como chaves de codificação e decodificação, os cálculos apresentam um certo trabalho se forem feitos à mão, o que piora conforme a ordem das matrizes escolhidas vai aumentando. Veremos abaixo mais um exemplo do funcionamento da cifra, agora utilizando matrizes de ordem 3 como chaves de codificação e decodificação. As matrizes utilizadas aqui serão as mesmas vistas no exemplo 3.11.

Pré-codificação

Neste exemplo iremos codificar a mensagem ENSINO MÉDIO usando uma 3-cifra de Hill, já que as matrizes usadas como chaves são de ordem três. Não vamos considerar os acentos e espaços presentes na mensagem e, além disso, será adicionado uma letra O no final para que a divisão em blocos de três letras seja feita de forma exata, sem o risco de alterar o sentido da mensagem. Fazendo as alterações, obtemos

ENSINOMEDIOO
E N S - I N O - M E D - I O O.

Utilizando a Tabela 1 para fazer a mudança das letras pelos respectivos números associados, obtemos

$$4 \ 13 \ 18 - 8 \ 13 \ 14 - 12 \ 4 \ 3 - 8 \ 14 \ 14.$$

Por fim, reescrevendo os blocos numéricos em forma de matrizes, chegamos a

$$\begin{bmatrix} 4 \\ 13 \\ 18 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 8 \\ 13 \\ 14 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 12 \\ 4 \\ 3 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 8 \\ 14 \\ 14 \end{bmatrix}.$$

Concluímos então a pré-codificação.

Codificação

Usaremos aqui a matriz $\begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix}$ como chave de codificação, multiplicando-a por cada matriz obtida no processo de pré-codificação. No final, consideraremos o representante de cada classe como sendo um entre 0 e 25, como já mencionado anteriormente.

$$\begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 4 \\ 13 \\ 18 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 269 \\ 87 \\ 159 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \\ 3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 8 \\ 13 \\ 14 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 249 \\ 95 \\ 183 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15 \\ 17 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 12 \\ 4 \\ 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 103 \\ 73 \\ 130 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 25 \\ 21 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4 & 7 & 9 \\ 5 & 1 & 3 \\ 8 & 7 & 2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 8 \\ 14 \\ 14 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 256 \\ 96 \\ 190 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 22 \\ 18 \\ 8 \end{bmatrix}.$$

Ao fim dos cálculos, obtemos então as matrizes

$$\begin{bmatrix} 9 \\ 9 \\ 3 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 15 \\ 17 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 25 \\ 21 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 22 \\ 18 \\ 8 \end{bmatrix}.$$

Estas são reescritas em formas de blocos numéricos e, em seguida, convertidos em letras utilizando a Tabela 1. Por fim, os blocos são reunidos, formando a mensagem codificada, pronta para ser transmitida.

9 9 3 – 15 17 1 – 25 21 0 – 22 18 8
 J J D – P R B – Z V A – W S I
 JJDPRBZVAWSI.

Decodificação

Ao receber a mensagem, o destinatário deve estar em posse da chave de decodificação. Tal chave é a matriz $\begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix}$, inversa da matriz utilizada na codificação. Sabendo que se trata de uma 3-cifra de Hill, o destinatário deve iniciar a decodificação dividindo a mensagem codificada em blocos de três letras e substituindo cada letra pelo representante numérico, de acordo com a Tabela 1.

JJDPRBZVAWSI
 J J D – P R B – Z V A – W S I
 9 9 3 – 15 17 1 – 25 21 0 – 22 18 8.

Os blocos obtidos são reescritos como matrizes, e estas serão multiplicadas pela chave de decodificação.

$$\begin{bmatrix} 9 \\ 9 \\ 3 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 15 \\ 17 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 25 \\ 21 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 22 \\ 18 \\ 8 \end{bmatrix}.$$

$$\begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 9 \\ 9 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 342 \\ 195 \\ 408 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 13 \\ 18 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 15 \\ 17 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 528 \\ 273 \\ 612 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 \\ 13 \\ 14 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 25 \\ 21 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 740 \\ 368 \\ 861 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12 \\ 4 \\ 3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 17 & 15 & 18 \\ 8 & 8 & 17 \\ 21 & 16 & 25 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 22 \\ 18 \\ 8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 788 \\ 456 \\ 950 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 \\ 14 \\ 14 \end{bmatrix}.$$

Obtém-se, então, as matrizes

$$\begin{bmatrix} 4 \\ 13 \\ 18 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 8 \\ 13 \\ 14 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 12 \\ 4 \\ 3 \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} 8 \\ 14 \\ 14 \end{bmatrix},$$

que são reorganizadas em forma de blocos numéricos, convertidos em letras seguindo a Tabela 1 e reunidas, formando a mensagem original.

4 13 18 – 8 13 14 – 12 4 3 – 8 14 14
E N S – I N O – M E D – I O O
ENSINOMEDIOO.

Apesar do relativo trabalho, a cifra de Hill hoje não apresenta um satisfatório nível de segurança, principalmente contra ataques computacionais. Neste artigo não trataremos da quebra dessa cifra, esse tema pode ser visto em (Stallings, 2015).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

É importante procurar meios para que o ensino da matemática, independentemente do nível de ensino, seja feito de modo que o aluno veja com bons olhos o que é apresentado. O uso de abordagens alternativas torna o ensino mais produtivo, fazendo com que a absorção dos conceitos por parte dos alunos seja mais satisfatória.

A cifra de Hill demonstra o quão variado pode ser a utilização matemática em métodos criptográficos. A álgebra e teoria dos números, apesar de ramos distintos, são facilmente abordados em conjunto, abrindo espaço também para as adaptações que venham a ser necessárias para a abordagem da cifra em sala de aula.

Cada vez mais utilizada em meios digitais, a criptografia se torna mais importante a cada dia que passa, e um estudo sobre ela ainda durante o ensino fundamental e médio se faz necessário para que se crie uma familiaridade com a temática, oferecendo novas possibilidades de abordagem de diversos conteúdos e a interdisciplinaridade.

A produção deste artigo possibilitou um estudo mais aprofundado sobre a matemática por trás do funcionamento da cifra de Hill, além do estudo sobre o ensino de matrizes e seus desafios. Do ponto de vista acadêmico, agregou mais conhecimento sobre a área abordada. Do ponto de vista pessoal, enriqueceu a vivência no campo da produção científica, oferecendo novas possibilidades de crescimento como profissional da educação.

REFERÊNCIAS

ALENCAR FILHO, Edgar de. Teoria elementar dos números. São Paulo: Nobel, 1981.

BOLDRINI, José Luiz *et al.* Álgebra linear. 3. ed. São Paulo: Harper & Row do Brasil, 1980.

BRASIL, Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e tecnológica. Parâmetros Curriculares Nacionais: ensino médio. Brasília: Ministério da Educação, 1999.

BURTON, David M. Teoria elementar dos números. Tradução: Gabriela dos Santos Barbosa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. ISBN 978-85-216-2925-2.

COSTA, Edson Marques; CAETANO, Natalia Gonçalves. Criptografia com Utilização de Cifra de Hill e Cifra Afim. Matemática e Estatística em Foco. v. 5. p. 14 – 21. jul. 2017.

DA CUNHA, Jussileno Souza; DA SILVA, José Adgerson Victor. A importância das atividades lúdicas no ensino da Matemática. 2012. Disponível em: https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/534/2020/03/RE_Cunha_Jussileno.pdf. Acesso em 23 mai. 2022.

DA SILVA, Jonas Laranjeira Saraiva *et al.* Matemática lúdica ensino fundamental e médio. 2013. Disponível em: http://portal.unisepe.com.br/unifia/wp-content/uploads/sites/10001/2018/06/3matematica_ludica.pdf. Acesso em 23 mai. 2022.

DE SOUZA, Maycon Pereira. Cifra de Hill. Revista CTS IFG. v. 1, n. 2, 2017. Disponível em: http://cts.luziania.ifg.edu.br/index.php/CTS1/article/view/100/pdf_30. Acesso em 16 mai. 2022.

DOMINGUES, Hygino H.; IEZI, Gelson. Álgebra moderna. 4. ed. São Paulo: Atual, 2003. ISBN 978-85-357-0401-3.

GONÇALVES, Adilson. Introdução à álgebra. 5. ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2013. ISBN 978-85-0108-4.

IEZZI, Gelson; HAZZAN, Samuel. Fundamentos de matemática elementar. v. 4. 2. ed. São Paulo: Atual, 1977.

LEON, Steven J. Álgebra linear com aplicações. Tradução: Sérgio Gilberto Taboada. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014 ISBN 978-85-216-1769-3.

SANTOS, José Plínio de Oliveira. Introdução à Teoria dos Números. 3. ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2015. ISBN 978-85-244-0142-8.

SINGH, Simon. O livro dos códigos: A ciência do Sigilo – do antigo Egito à criptografia quântica. Tradução: Jorge Calife. 3. ed. Rio de Janeiro: Record, 2003. ISBN 85-01-05598-0.

SKOVSMOSE, Ole. Cenários para investigação. Bolema-Boletim de Educação Matemática, v. 13, n. 14, p. 66-91, 2000. Disponível em: <https://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/bolema/article/view/10635>. Acesso em 22 mai. 2022.

STALLINGS, Willian. Criptografia e segurança de redes. Tradução: Daniel Vieira. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2015. ISBN 978-85-430-1450-0.

ZATTI, Sandra Beatriz; BELTRAME, Ana Maria. A presença da álgebra linear e teoria dos números na criptografia. 2009. Disponível em: <https://docplayer.com.br/4947507-A-presenca-da-algebra-linear-e-teoria-dos-numeros-na-criptografia-sandra-beatris-zatti-1-ana-maria-beltrame-2.html>. Acesso em 14 mai. 2022.

CAPÍTULO 6

SEQUÊNCIA FEDATHI NO ESTUDO DE FUNÇÕES POLINOMIAIS DO 1º GRAU



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414106>

Data de aceite: 11/11/2024

Weslay Vieira de Araujo

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí
Parnaíba – PI

<https://orcid.org/0009-0000-6786-7248>

Reginaldo de Moraes Domingues

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí
Parnaíba – PI

<https://orcid.org/0009-0001-5136-6956>

Kécia Silva Araujo

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí
Cocal – PI

<https://orcid.org/0009-0004-6719-4126>

Kristian Pessoa dos Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí
Parnaíba – PI

<https://orcid.org/0000-0002-8305-8122>

Davi Ribeiro dos Santos

Universidade Vale do Acaraú
Sobral – CE

<https://orcid.org/0000-0002-1505-9051>

RESUMO: Este trabalho foi desenvolvido na intenção de propor uma postura docente de mais diálogo com os alunos, colocando o aluno como autor do seu próprio aprendizado. Desenvolvemos este trabalho na proposta de aplicar a sequência Fedathi, composta por quatro etapas: Tomada de posição, Maturação, Solução e Prova, elaborada pelo professor Hermínio Borges Neto, ferramenta desenvolvida para facilitar o ensino da matemática de forma metodológica. Neste trabalho o método foi aplicado no estudo de funções polinomiais do 1º grau, mostrando esta sequência didática em todas as suas etapas. A metodologia utilizada foi a de análise bibliográfica de artigos, tcc's, dissertações e teses relacionadas ao assunto para obtermos inicialmente um referencial teórico e posteriormente propomos atividades para introdução das funções polinomiais do 1º grau e suas características utilizando-se a sequência Fedathi. Concluímos mostrando que o interesse dos alunos aumenta quando eles participam ativamente nas aulas e dando a devida importância ao método orientado pela sequência Fedathi para o ensino da matemática.

PALAVRAS-CHAVE: sequência fedathi; metodologia; ensino da matemática; funções polinomiais.

FEDATHI SEQUENCE IN THE STUDY OF FIRST DEGREE POLYNOMIAL FUNCTIONS

ABSTRACT: This work was developed with the intention of proposing a teaching posture of more dialogue with the students, placing the student as the author of his own learning. We developed this work in the proposal to apply the Fedathi sequence, composed of four steps: Taking a position, Maturation, Solution and Proof, developed by Professor Hermínio Borges Neto, a tool developed to facilitate the teaching of mathematics in a methodological way. In this work, the method was applied in the study of polynomial functions of the 1st degree, showing this didactic sequence in all its stages. The methodology used was the bibliographic analysis of articles, tcc's, dissertations and theses related to the subject to initially obtain a theoretical framework and later we propose activities to introduce 1st degree polynomial functions and their characteristics using the Fedathi sequence. We conclude by showing that students' interest increases when they actively participate in classes and giving due importance to the Fedathi sequence-oriented method for teaching mathematics.

KEYWORDS: fedathi sequence; methodology; teaching mathematics; polynomial functions..

INTRODUÇÃO

A disciplina de matemática oferece em seu contexto, barreiras à aprendizagem, pois, ultimamente, tem uma atenção especial dos educadores, devido à maneira didática abordada em sala de aula. Em linhas gerais, o ensino da matemática deixa a desejar nas práticas de ensino e observado no desempenho matemático dos alunos, pelas avaliações que apresentam maior dificuldade no aprendizado.

As dificuldades para transformar o ensino da matemática estão associadas ao saber docente, a respeito de mudanças significativas do método tradicional. Diversas influências têm gerado a falta de metodologias ativas para o ensino da matemática, devido ao desestímulo ao uso de instrumentos e materiais de apoio, e pela falta de uma visão holística sobre o conteúdo e suas diversidades que estão vinculadas aos fatores de baixo nível de aprendizado.

O ensino da matemática é considerado uma tarefa difícil, pois aliam-se o fato da disciplina ser considerada abstrata, pela falta de relacionamento do conteúdo com a realidade, e ao desinteresse dos alunos. Os alunos já entram na sala de aula com aquela crença de que a matemática é uma disciplina difícil de aprender, pelo costume, dificultando ainda mais a aprendizagem, a dificuldade que o professor tem de ensinar, aliado com as barreiras que o aluno tem de aprender, geram resultados de notas baixíssimas nas avaliações da disciplina.

Tradicionalmente, o ensino da matemática se sustenta da forma em que o professor é o centro da atividade, ou seja, ele é o detentor do conhecimento e a aula é dada de forma unilateral, ou tradicional, relacionado com o conhecimento do professor para com o aluno.

A sequência didática é dada na tríade: definição, exemplos e exercícios, o professor explica o conteúdo, na intenção que o aluno aprenda a técnica, mostra exemplos e depois o aluno vai resolver questões, o professor passa excessivos exemplos na tentativa do aluno mecanizar o aprendizado, com ajuda dos métodos facilitadores do ensino à prática.

Então o papel do professor passa a ser determinante, tendo como função principal, elaborar saberes, que preparem os alunos para lidar com a nova sociedade, marcada por novas transformações nos modos de vida, informações que chegam rapidamente pelo uso das novas tecnologias. O raciocínio e o domínio do conhecimento matemático passam a ser ferramentas, cada vez mais necessárias, para interpretar e nortear ações e decisões neste universo, marcado por imagens e informações associadas às mais diversas tecnologias.

Para obter êxito em seu trabalho, o professor precisará, cada vez mais, além do conhecimento específico, do amplo domínio da informática e de novas formas de propor o ensino, buscando por meio destes saberes, constituir de forma significativa os conhecimentos a serem dominados pelos alunos.

O domínio de novas técnicas de ensino e seu uso no campo educacional deve fazer parte dos cursos de formação dos professores, buscando colocá-los como protagonistas do novo modelo de ensino, ajudando a colocar os alunos também nesse ambiente saudável.

É com base neste cenário, que se buscou apresentar e discutir aspectos ligados ao ensino e à aprendizagem da matemática, tendo como centro, a sequência FEDATHI aplicada nas funções polinomiais do 1º grau, segundo o estudioso Hermínio Borges Neto, este que aborda formas didáticas para o aprimoramento da matemática para as práticas de ensino da disciplina e favorecendo uma aprendizagem significativa.

A problematização da pesquisa foi responder a seguinte questão: Qual(is) a(s) vantagem(ns) do processo de ensino usando a sequência Fedathi no estudo das funções polinomiais do 1º grau?

Nesse aspecto, o interesse principal é estudar sobre as práticas metodológicas abordadas pelo matemático Hermínio Borges Neto, como meio de facilitar o ensino da matemática pela sequência FEDATHI aplicada na função do 1º grau, no qual foi criado um método que pudesse ser aplicado em todos níveis do ensino para todas as áreas do conhecimento.

O objetivo geral da pesquisa foi usar a sequência FEDATHI no estudo das funções polinomiais do 1º grau. Os objetivos específicos foram: Comparar outras sequências didáticas com a sequência FEDATHI; propor métodos de ensino da Matemática e aplicar a sequência FEDATHI no ensino da função polinomial do 1º grau.

A metodologia empregada no estudo foi a pesquisa bibliográfica, buscando os estudos sobre os conteúdos do matemático Hermínio Borges Neto, pela sequência FEDATHI aplicada na função polinomial do 1º grau, tendo enfoque nas atividades de ensino que visam melhorar o aprendizado de forma significativa sobre as etapas da sequência FEDATHI, dentre a Tomada de posição, maturação, solução e prova, no final.

A IMPORTÂNCIA DAS SEQUÊNCIAS DIDÁTICAS PARA O ENSINO

Com o desenvolvimento da educação formal, a aplicação da forma didática de ensino se faz presente e necessária para os profissionais da educação, como forma de dar embasamento teórico-prático de metodologias aplicadas em sala de aula. A formação dos professores, incentivando-os ao uso de tecnologias, sobre formas de aperfeiçoamento de ensino é fundamental para o aprendizado do aluno na área.

A didática é um processo de ensino da educação escolar, que viabiliza as tarefas de instrução, e dar alternativas metodológicas para as atividades em sala de aula, inclui conteúdos e programas sobre os livros didáticos, aos métodos, e formas organizativas do ensino, para as atividades elaboradas pelo professor para o aluno sobre as diretrizes que regulam e orientam o processo. Assim, buscaremos neste capítulo uma relação entre a didática geral e a didática matemática.

DIDÁTICA GERAL

Conceito de Didática

Segundo Nérice (1966), Didática vem, etimologicamente, do grego *didaktiké* (ensinar) e *tékne* (arte), isto é, a arte de ensinar, de instruir. É ciência quando pesquisa e experimenta novas técnicas de ensino é a arte quando estabelece normas de ação ou sugere formas de comportamento didático com base nos dados científicos e empíricos da educação, isto porque a didática não pode separar teoria e prática. Ambas têm de se fundir em um só corpo, visando a maior eficiência do ensino e ao seu melhor ajustamento às realidades humanas e social do educando. Nérici define Didática, mais explicitamente, como:

Conjunto de técnicas, através das quais se realizam o ensino [...], a fim de tornar este mesmo ensino mais eficiente. [...], logo, em última análise, didática é o conjunto de procedimentos e normas destinadas a dirigir a aprendizagem da maneira mais eficiente possível. (Nérici, 1966, p. 50)

A Didática não é um simples conjunto de regras, mas uma orientação certa da aprendizagem, quando nos propõe uma sequência de orientações de como proceder, a fim de tornarmos o ensino mais proveitoso para o aluno, para que a escola não seja uma camisa de força, mas uma indicadora de caminhos a serem passados para o desenvolvimento do educando.

Para Libâneo (1994) a didática é uma das disciplinas da pedagogia que estuda os processos de ensino por meio de seus componentes: os conteúdos escolares, o ensino e a aprendizagem; para o embasamento em uma teoria da educação formular as diretrizes orientadoras da atividade profissional dos professores. O autor define a Didática como:

A mediação escolar dos objetivos e conteúdo de ensino, sendo responsável pela investigação das condições e formas e figuram no ensino e ao mesmo tempo os atores reais sociais políticos culturais ficou sociais condicionantes nas relações entre a docência e aprendizagem (Libâneo, 1994, p. 52)

Chama-se atenção à instrução e ao ensino como elementos principais do processo pedagógico escolar, ressaltando que estes devem ser organizados de modo a prover o desenvolvimento físico intelectual do aluno com vistas a sua preparação para a vida social

Para os autores, a didática é um conjunto de regras dotadas de etapas e de sentido, para um melhor aproveitamento da tarefa e um trabalho de ensino aprendizagem bem-sucedido, porém o ensino não pode ser resumido à apenas uma sequência de regras acabadas, como se o simples fato de seguir todas as etapas das regras fielmente já seria o suficiente para ter um trabalho satisfatório.

Ainda assim, um ensino só pode ser considerado bem-sucedido quando a expectativa de ensino do professor coincide com as expectativas de estudo dos alunos. Quando o professor se propõe em executar uma tarefa de forma didática, ele já passa à frente daquele que não se programou em nada.

Importância da Didática para o Ensino

Durante muito tempo se generalizou o pensamento de que para ser um bom professor bastaria conhecer bem a disciplina e lecionar, ou seja, bastaria ser um especialista em determinada área que seria um bom professor. Em observações da prática de ex-professores, colegas de trabalho e depoimentos de alunos, ficou claro que não basta só conhecer bem os conteúdos se tornar um bom professor, é preciso que se tenha também, uma boa Didática. É essencial conhecer bem os saberes dos alunos e os meios com o qual se processará o ensino.

Para isto, é necessário que o professor passe por uma formação direcionada e que aperfeiçoe suas práticas educacionais.

Objeto de estudo da Didática

O objeto de estudo da didática é o processo de ensino, campo principal da educação escolar. Na medida em que o ensino viabiliza as tarefas da instrução. Para uma melhor compreensão do que seja o processo de ensino, Libâneo define da seguinte forma:

Uma sequência de atividades do professor e dos alunos tendo em vista a assimilação de conhecimento e o desenvolvimento de habilidades, através dos quais os alunos aprimoram capacidades cognitivas (pensamento independente, observação, análise-síntese e outras). (Libâneo, 1994, p. 56)

Elementos Didáticos

Segundo Nérici (1966). A didática tem que levar em consideração seis elementos básicos, para sua atividade: aluno, objetivos, professor, matéria, técnicas de ensino e o meio geográfico, econômico, cultural e social.

O aluno é quem aprende, aquele para quem existe a escola. Então, é necessário que haja uma adaptação recíproca para a integração, isto é, para identificação entre aluno e escola. Para isto, a escola, de início, deve adaptar-se ao aluno e, com base na sua ação educativa, este, aos poucos, vai-se adaptando a ela.

Toda ação didática supõe objetivos. Não haveria razão de existir a escola, se não houvesse em mira conduzir o aluno a determinados pontos, como: modificação de comportamentos, aquisição de conhecimentos, desenvolvimento da personalidade e encaminhamento para uma boa profissão.

O professor é orientador do ensino. Deve ser fonte de estímulos que leve o aluno a reagir para que se processe a aprendizagem. É dever do professor procurar entender seus alunos. O professor deve distribuir seus estímulos, adequadamente entre seus alunos, de maneira que os leve a trabalhar segundo as suas peculiaridades e possibilidades.

A matéria é o conteúdo do ensino, mediante a qual serão atingidos os objetivos da escola. A matéria sofre duas transposições didáticas para entrar no conteúdo.

Métodos e técnicas são fundamentais no ensino e devem estar o mais próximo possível da maneira de aprender dos alunos. Devem todas elas propiciar atividades dos educandos, Priorizando métodos e técnicas em que estes se tornem sujeitos ativos no processo de ensino.

Os meios geográficos, econômicos, culturais e sociais são necessários para que a ação didática se processe de forma ajustada e eficiente, levar em conta o meio onde funciona a escola, pois só assim poderá ela estar voltada para as reais exigências econômicas culturais e sociais.

Didática Especial

A didática especial, é uma didática direcionada a um público-alvo ou a alguma disciplina especial. Para Nérice (1966) a didática pode ser encarada sob dois pontos de vistas:

1. Com relação ao nível de ensino, tendo-se então, didática da escola primária, secundária ou superior.
2. Com relação ao ensino de cada disciplina em particular, como Matemática, Geografia História, Ciências etc.

SEQUÊNCIAS DIDÁTICAS NO ENSINO DA MATEMÁTICA

Buscando reconhecer alguns dos principais elementos e características em comum entre algumas sequências didáticas e métodos de ensino já estabelecidos, realizamos um levantamento bibliográfico com base em autores como Polya (1995), Nérici (1973), Borges Neto (1998), Borges Neto *et al.* (1998) e Borges Neto *et al.* (2001).

Faremos a seguir a apresentação dos métodos de ensino de alguns teóricos da educação, fazendo uma síntese acerca de sequências de ensino e comparar com o método Fedathi, do professor Hermínio Borges Neto.

George Polya (Polya, 1995)

Para Polya, a resolução de problemas se dá na sequência descrita por quatro passos, que descreve abaixo, os quais foram percebidas durante observações como professor de matemática:

1. *compreensão do problema* – Aquele que deve resolver o problema reúne informação acerca do problema e pergunta “o que quer (ou o que é que se desconhece) e o que há (ou quais os dados e condições)”
2. *elaboração de um plano* – O sujeito tenta realizar a experiência para encontrar um método de solução, e pergunta: conheço um problema relacionado? Posso reformular o objetivo de uma nova forma utilizando minha experiência passada ou posso reordenar os dados de uma nova forma que se relaciona com a minha experiência?
3. *colocando o plano em ação* – o sujeito põe em prática seu plano de solução, comprovando cada passo.
4. *reflexão* - O sujeito tenta comprovar o resultado utilizando outro método ou vendo como tudo se encaixa e se pergunta: posso utilizar este resultado ou este método para resolver outros problemas? Podemos obter outros resultados pelo mesmo método?

Nérici (Nérici, 1973)

Nérici defende que as estratégias de ensino devem acompanhar o desenvolvimento de uma identificação docente, que corresponde essencialmente três etapas: Planejamento, execução e avaliação.

1. *planejamento* – a fase do planejamento pode estar ligada ao professor, em momento mais avançado que aos educandos.
2. *execução* – esta fase pode apresentar três subfases:
 - Apresentação – em que a matéria a ser estudada é apresentada de forma motivadora.
 - Elaboração – em que se estuda sistematicamente o tema em foco, com exercícios.

- Síntese – em que são tiradas conclusões, feitas aplicações ou esquematizados conjuntos.
- 3. avaliação – esta fase consta de provas de verificação ou de outros quaisquer recursos que forneçam dados ao professor para propiciar uma avaliação do estudo efetuado.

Borges Neto: Sequência Fedathi – 1996 (Borges Neto *et al.*, 2001)

Borges Neto apresenta uma sequência didática para o ensino e aprendizagem matemática, denominada sequência Fedathi. O qual está subdividido em quatro fases sequenciais, denominadas:

1. *tomada de posição* – Apresentação do problema. Nesta etapa é feita a abordagem inicial através de contextualização da situação-problema apresentada.
2. *maturação* – compreensão e identificação das variáveis envolvidas no problema.
3. *solução* – representação e organização de esquemas/modelos que visem à solução do problema. Nesta etapa ocorre discussão das soluções elaboradas pelos alunos, buscando identificar os possíveis erros e qual a solução mais indicada para o problema.
4. *prova* – formalização do modelo matemático a ser ensinado.

A Sequência Fedathi vem sendo estudada e experimentada por estudantes e pesquisadores, principalmente da área do ensino da Matemática.

Etapa/Teóricos	HEMÍNIO B. NETO	GEORGE POLYA	NÉRICI
1º ETAPA	Tomada de posição	Compreensão do problema	Planejamento
2º ETAPA	Maturação	Elaboração de um plano	Execução
3º ETAPA	Solução	Colocando o plano em ação.	Execução
4º ETAPA	Prova	Reflexão	Avaliação

Quadro 1 - Relação entre as etapas dos três teóricos apresentados acima.

Fonte: Elaborada pelos autores

A SEQUÊNCIA FEDATHI: APRESENTAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Segundo Borges Neto (Borges Neto, 2001), nas etapas de aplicação da sequência Fedathi, ao se deparar com um problema novo, o aluno deve reproduzir os passos que o matemático realiza quando se debruça sobre seus ensaios: aborda os dados da questão, experimenta vários caminhos que possam levar a solução, analisa possíveis erros, busca conhecimentos para constituir a solução testa os resultados para saber se errou e onde errou corrige-se e monta um modelo.

Apresentamos a seguir, de forma mais detalhada, as etapas da Sequência Fedathi e posteriormente fazemos proposições de atividades para o ensino de funções polinomiais do 1º grau. Como isto, fornecendo uma forma didática e metodológica de tal conteúdo que, se aceita, pode tornar o processo de ensino e aprendizagem mais concreto e dinâmico.

Tomada de posição – Esta etapa é o momento em que o professor apresenta aos alunos a situação-problema, que pode ser feitas de várias formas, com um jogo ou uma aplicação que tenha relação com o assunto que será estudado, para que o aluno consiga partir de um problema particular e chegar ao assunto de forma mais genérica, mas para isto, é necessário que o professor conheça o nível dos alunos, fazendo uma avaliação diagnóstica caso seja necessário e que também apresente os conteúdos pré-requisitos necessários referente ao assunto que pretende ensinar. Na tomada de posição é necessário que o professor apresente todas as regras necessárias para que não haja uma falta de compreensão por parte dos alunos.

Maturação – Nesta etapa se intensificam as interações mediante questionamos e proposições entre professor e aluno a respeito do problema, é uma das etapas mais importante de toda a sequência Fedathi, pois é nela que haverá a maturação do aluno, é a fase dos questionamentos, e as respostas a estes questionamentos nunca devem ser de forma direta, pode ser feita com outra pergunta, e é a partir desses questionamentos que o professor formula o seu *feedback* e promove o conhecimento, é a formulação do raciocínio matemático, é neste momento também que ocorre o desenvolvimento intelectual, os questionamentos também podem partir do professor, sempre com perguntas desafiadoras, estimuladoras ou orientadoras, a fim de potencializar e conduzir o desenvolvimento do raciocínio dos alunos.

Solução – Nesta etapa ocorre discussão das soluções elaboradas pelos alunos, buscando identificar os possíveis erros e qual a solução mais indicada para o problema. Nesta etapa, os alunos deverão organizar e apresentar modelos que possam conduzi-los a encontrar o que está sendo solicitado pelo problema; esses modelos podem ser escritos em linguagem escrita matemática, ou simplesmente por intermédio de desenhos, gráficos, esquemas e até mesmo de verbalizações.

Prova – formalização do modelo matemático a ser ensinado. Nesta etapa, após as discussões realizadas a respeito das soluções dos alunos, o professor deverá apresentar o novo conhecimento como meio prático e otimizado para conduzir a resposta do problema. Nessa fase, a didática do professor será determinante para aquisição do conhecimento por parte dos alunos, pois, além de ter que manter a atenção e motivação do grupo.

APlicações as funções polinomiais do 1º grau

A fim de aplicar a sequência Fedathi ao estudo das funções polinomiais do 1º grau, analisaremos três situações-problemas baseando-se nas suas etapas. Ressalta-se que, como não houve aplicação das atividades propostas a seguir em sala de aula, a fase da maturação da sequência Fedathi descrita abaixo se limita a uma expectativa de um pensamento correto de um aluno ao abordar as situações-problemas.

SITUAÇÃO 1

TOMADA DE POSIÇÃO: Suponha que você faça duas aplicações financeiras: uma Aplicação A, aplicando R\$ 300,00 e a cada mês obtendo-se um rendimento de R\$ 10,00 e uma Aplicação B, aplicando R\$ 200,00 e a cada mês obtendo-se um rendimento de R\$ 40,00. Será que em algum momento o valor acumulado em B passará o de A? Se sim, depois de quanto tempo?

MATURAÇÃO: Aos valores iniciais investidos serão, a cada mês, adicionados 10 reais e 20 reais, respectivamente nas aplicações A e B. O tempo da aplicação indica quantas vezes será adicionado o acréscimo. O problema quer saber se adicionando ao valor inicial da aplicação B (R\$ 200,00) uma mesma quantidade (R\$ 40,00) por algum período de tempo, o valor acumulado passará ao valor inicial da aplicação A (R\$ 300,00), também adicionado uma mesma quantidade (R\$ 10,00) pelo mesmo período de tempo.

SOLUÇÃO: Para a aplicação A, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	300,00	310,00	320,00	330,00	340,00	350,00	360,00	370,00

Tabela 1 – Tabela dos valores da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	200,00	240,00	280,00	320,00	360,00	400,00	440,00	480,00

Tabela 2 – Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Note que a partir do 4º mês o valor acumulado em B passará o valor acumulado em A.

PROVA: No caso da aplicação A, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	...	10,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	300,00	310,00	320,00	330,00	340,00	350,00	...	300+10n
VALOR ACUMULADO (R\$)	300+ 0*10	300+ 1*10	300+ 2*10	300+ 3*10	300+ 4*10	300+ 5*10	...	300+ n*10

Tabela 3 - Tabela dos valores gerais da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Já no caso da aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	...	40,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	200,00	240,00	280,00	320,00	360,00	400,00	...	200+40n
VALOR ACUMULADO (R\$)	200+ 0*40	200+ 1*40	200+ 2*40	200+ 3*40	200+ 4*40	200+ 5*40	...	200+ n*40

Tabela 4 - Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Definindo o valor acumulado da aplicação A e da aplicação B após n meses por $V_a(n)$ e $V_b(n)$, respectivamente. Percebe-se, recursivamente que

$$V_a(n) = 300 + 10n \text{ e } V_b(n) = 200 + 40n.$$

Para que se tenha $V_b(n) > V_a(n)$, devemos fazer

$$200 + 40n > 300 + 10n$$

$$40n - 10n > 300 - 200$$

$$30n > 100$$

$$n > 100/30$$

$$n > 3,33 \dots$$

Portanto, a partir do 4º mês o valor acumulado em B passará o valor acumulado em A.

SITUAÇÃO 2

TOMADA DE POSIÇÃO: Suponha que você faça duas aplicações financeiras: aplicando R\$ 500,00 numa Aplicação A e R\$ 200,00 numa Aplicação B, e em ambas, a cada mês obtém-se um rendimento de R\$ 20,00. Será que em algum momento o valor acumulado em B passará o de A? Se sim, depois de quanto tempo?

MATURAÇÃO: Aos valores iniciais investidos serão, a cada mês, adicionados 20 reais nas aplicações A e B. O tempo da aplicação indica quantas vezes será adicionado o acréscimo. O problema quer saber se adicionando ao valor inicial da aplicação B (R\$ 200,00) uma mesma quantidade (R\$ 20,00) por algum período de tempo, o valor acumulado passará ao valor inicial da aplicação A (R\$ 500,00), também adicionado a mesma quantidade (R\$ 20,00) pelo mesmo período de tempo.

SOLUÇÃO: Para a aplicação A, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	500,00	520,00	540,00	560,00	580,00	600,00	620,00	640,00

Tabela 5 - Tabela dos valores da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	200,00	220,00	240,00	260,00	280,00	300,00	320,00	340,00

Tabela 6 - Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Neste caso, conjectura-se que o valor acumulado em B nunca passará o valor acumulado em A.

PROVA: No caso da aplicação A, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	...	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	500,00	520,00	540,00	560,00	580,00	600,00	...	500+20n
VALOR ACUMULADO (R\$)	500+ 0*20	500+ 1*20	500+ 2*20	500+ 3*20	500+ 4*20	500+ 5*20	...	500+ n* 20

Tabela 7 - Tabela dos valores gerais da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Já no caso da aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	...	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	200,00	220,00	240,00	260,00	280,00	300,00	...	200+20n
VALOR ACUMULADO (R\$)	200+ 0*20	200+ 1*20	200+ 2*20	200+ 3*20	200+ 4*20	200+ 5*20	...	200+ n*20

Tabela 8 - Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Definindo o valor acumulado da aplicação A e da aplicação B após n meses por $V_a(n)$ e $V_b(n)$, respectivamente. Percebe-se, recursivamente que

$$V_a(n) = 500 + 20n \text{ e } V_b(n) = 200 + 20n.$$

Para que se tenha $V_b(n) > V_a(n)$, devemos fazer

$$200 + 20n > 500 + 20n$$

$$20n - 20n > 500 - 200$$

$$0n > 300$$

Logo, não existe tal valor para n e isto significa que o valor acumulado em B nunca passará o valor acumulado em A.

SITUAÇÃO 3:

TOMADA DE POSIÇÃO: Suponha que você faça duas aplicações financeiras: aplicando R\$ 500,00 numa Aplicação A e R\$ 300,00 numa Aplicação B. Após a aplicação e cada mês, a primeira delas começa a registrar uma queda no rendimento de R\$ 20,00, enquanto que a segunda registra um aumento no rendimento de R\$ 20,00. Será que em algum momento o valor acumulado em B passará o de A? Se sim, depois de quanto tempo?

MATURAÇÃO: Aos valores iniciais investidos serão, a cada mês, retirados 20 reais na aplicação A e adicionados R\$ 20,00 na aplicação B. O tempo da aplicação indica quantas vezes será adicionado o acréscimo. O problema quer saber se, retirando ao valor inicial da aplicação B (R\$ 300,00) uma mesma quantidade (R\$ 20,00) por algum período de tempo, o valor acumulado passará ao valor inicial da aplicação A (R\$ 500,00), adicionado uma mesma quantidade (R\$ 20,00) pelo mesmo período de tempo.

SOLUÇÃO: Para indicar a retirada de R\$20,00 na aplicação A, ao valor adicionado atribuiremos o valor R\$-20,00. Daí, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	500,00	480,00	460,00	440,00	420,00	400,00	380,00	360,00

Tabela 9 - Tabela dos valores da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	6	7
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	300,00	320,00	340,00	360,00	380,00	400,00	420,00	440,00

Tabela 10 - Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Portanto, a partir do 6º mês o valor acumulado em B passará o valor acumulado em A.

PROVA: No caso da aplicação A, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00	-20,00	...	-20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	500,00	480,00	460,00	440,00	420,00	400,00	...	500-20n
VALOR ACUMULADO (R\$)	500-0*20	500-1*20	500-2*20	500-3*20	500-4*20	500-5*20	...	500- n*20

Tabela 11 - Tabela dos valores gerais da aplicação A

Fonte: Elaborada pelos autores.

Já no caso da aplicação B, temos:

MÊS	0	1	2	3	4	5	...	n
VALOR ADICIONADO (R\$)	0,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	...	20,00
VALOR ACUMULADO (R\$)	300,00	320,00	340,00	360,00	380,00	300,00	...	300+20n
VALOR ACUMULADO (R\$)	300+0*20	300+1*20	300+2*20	300+3*20	300+4*20	300+5*20	...	300+ n*20

Tabela 12 - Tabela dos valores da aplicação B

Fonte: Elaborada pelos autores.

Definindo o valor acumulado da aplicação A e da aplicação B após n meses por $Va(n)$ e $Vb(n)$, respectivamente. Percebe-se, recursivamente que

$$Va(n) = 500 - 20n \text{ e } Vb(n) = 300 + 20n.$$

Para que se tenha $Va(n) > Vb(n)$, devemos fazer

$$300 + 20n > 500 - 20n$$

$$20n + 20n > 500 - 300$$

$$40n > 200$$

$$n > 200/40$$

$$n > 5$$

Portanto, a partir do 6º mês o valor acumulado em B passará o valor acumulado em A.

Após a análise das três situações acima, pode-se notar que para cada variação em n os valores acumulados de A e B variam constantemente, onde esta constante é o valor adicionado a cada mês. Isto é a caracterização das funções polinomiais do 1º grau, portanto $Va(n)$ e $Vb(n)$ são exemplos de tais funções. Este valor que indica a variação nos valores acumulados de A e B denomina-se tais valores de coeficiente angular. O valor inicial das aplicações denomina-se coeficiente linear.

Além disso, percebe-se pelas situações acima que independentemente dos valores iniciais (coeficiente linear), se o valor adicionado a cada mês (coeficiente angular) de uma função polinomial do 1º grau for maior que o da segunda, as funções sempre se encontrão (serão concorrentes) e a de maior coeficiente angular passará a de menor coeficiente angular. Enquanto que se estes valores forem iguais, a interseção nunca ocorre (serão paralelas).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo da sequência Fedathi aplicado às funções polinomiais do 1º grau, possibilita ter-se outra visão ao estabelecer um método de ensino de qualquer assunto que seja, sendo ele de matemática ou não, que coloque o aluno como parte integrante da aula. Este método facilita também o trabalho do professor, diferente do ensino tradicional, em que o trabalho pesado do professor acontece antes, durante e depois da aula.

O objetivo deste trabalho era apresentar aos professores métodos alternativos do ensino e aprendizagem. Assim, todo professor deveria pelo menos tentar em ter esta abordagem metodológica em sala de aula, observando-se seus resultados.

Percebe-se que, ao repensar a ação educativa, é necessário cada vez mais mudança na postura tanto do professor quanto do aluno. Enquanto este passa a exercer o papel de protagonista de sua própria aprendizagem, aquele deverá propiciar as condições necessárias para que o conhecimento seja construído e absorvido.

Visando trabalhos futuros, espera-se que este artigo enriqueça a literatura sobre o tema e que as atividades propostas possam, de fato, serem levadas à sala de aula para que a fase da maturação da sequência Fedathi descrita nas atividades da seção anterior possa ter o seu real significado e validade.

REFERÊNCIAS

BORGES NETO H. *et al.* O Ensino de matemática assistido por computador nos Cursos de Pedagogia. **XIII Encontro de Pesquisa Educacional do Nordeste** - Coleção EPEN. v. 19. Organizador John A. Natal: EDUFRN-Editora da UFRN, 1998. 149 p.

BORGES NETO, H. A informática na Escola e o Professor. *In: IX Encontro Nacional de Didática e Prática de Ensino*. Recife: ENDIPE, 1998.

BORGES NETO, H. *et al.* A sequência de Fedathi como proposta metodológica no ensino-aprendizagem de matemática e sua aplicação no ensino de retas paralelas. *In: Encontro de Pesquisa Educacional do Nordeste-EPEN*, 15., 2001, São Luís. **Anais** [...]. 2001.

LIBÂNEO, J.C. **Didática**. São Paulo: Cortez, 1994. Série Formação do Professor.

NÉRICI, I. G. **Introdução à Didática Geral-dinâmica** da escola. 4 ed. São Paulo: Editora Fundo de Cultura S. A., 1966. 512 p.

NÉRICI, I. G. **Didática Geral Dinâmica**. 4 ed. São Paulo: Editora Fundo de Cultura, 1973. 314 p.

POLYA, G.A. **Arte de Resolver Problemas**. Rio de Janeiro: Interciênciac, 1995.

CAPÍTULO 7

PREPARAÇÃO E ESTUDO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL) PARA APLICAÇÕES COMO CARREGADORES DE FÁRMACOS



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414107>

Data de submissão: 08/11/2024

Data de aceite: 11/11/2024

Caroline Inês Lisevski

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/2393092066131485>

Alexandre Candido Teixeira

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/1374124957941168>

Danilo Mustafa

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/1345069009459056>

RESUMO: Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) apresentam uma versatilidade em sua composição que pode representar uma vantagem na introdução de diferentes íons polivalentes em suas camadas. Essa característica é muito importante quando se buscam determinadas aplicações. Não somente os metais catiônicos formadores de suas camadas podem ser substituídos, como os ânions inorgânicos Cl^- , SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} que estão presentes entre as camadas dos HDLs podem ser facilmente trocados

por ânions similares, como sensibilizadores moleculares, frequentemente empregados como modificadores luminescentes ou moléculas “antena”. Pesquisas recentes têm demonstrado o potencial de aplicações dos hidróxidos duplos lamelares como carregadores de moléculas de interesse, atuando, por exemplo, como um possível agente controlador da liberação fármacos no organismo. Com o intuito de desenvolver um trabalho multidisciplinar, integrando a física e a química, este estudo consiste na preparação, caracterização e otimização de HDL com capacidade de armazenamento e transporte do fármaco ácido nicotínico (vitamina B_3).

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxido duplo lamelar; Vitamina B_3 ; liberação de fármacos; troca iônica.

PREPARATION AND STUDY OF LAYERED DOUBLE HIDROXIDES (LDH) FOR DRUG DELIVERY APPLICATION

ABSTRACT: Layered double hydroxides (LDHs) have a versatile composition that can represent an advantage in the introduction of different polyvalent ions into their layers. This characteristic is very important when seeking certain applications. Not only can the cationic metals present in their layers be replaced, but inorganic anions such as Cl^- , SO_4^{2-} or CO_3^{2-} that are present between the layers of LDHs can be easily exchanged for similar anions, such as molecular sensitizers, often used as luminescent modifiers or “antenna” molecules. Recent research has demonstrated the potential for applications of layered double hydroxides as carriers of molecules of interest, acting, for example, as a possible agent controlling the release of drugs in the body. With the aim of developing a multidisciplinary work, integrating physics and chemistry, this study consists of the preparation, characterization and optimization of LDH with the capacity for storage and transport of the nicotinic acid (vitamin B₃).

KEYWORDS: Layered double hydroxide; vitamin B₃; drug delivery; ion exchange.

INTRODUCÃO

As vitaminas são compostos orgânicos necessários em pequenas quantidades pelos seres humanos para as funções metabólicas e fisiológicas do corpo. Como muitas delas não são sintetizadas pelo corpo humano, elas devem ser obtidas de fontes externas, por exemplo, da nutrição e/ou suplementação. As vitaminas podem ser classificadas com base em seu processo de absorção como vitaminas lipossolúveis (ou seja, vitaminas A, D, E e K) e vitaminas hidrossolúveis (ou seja, vitamina C e todas as vitaminas do complexo B)¹⁻³. A vitamina B₃, também conhecida como ácido nicotínico ou niacina, tem fórmula molecular C₆H₅NO₂ (Figura 1) e é uma vitamina hidrossolúvel, absorvida no estômago e intestino delgado. É encontrada naturalmente em alimentos de origem animal e vegetal. Desde 1950, é usada em altas doses para tratar dislipidemias (altos níveis de lipídios) e devido à sua alta absorção no organismo, o paciente pode apresentar efeitos colaterais como hiperglicemia, danos ao fígado e rubor⁴⁻⁶. Esses efeitos colaterais podem ser evitados se a vitamina B₃ for liberada lentamente no organismo após a ingestão, com o benefício adicional de diminuir a necessidade de ingestão frequente pelo paciente. Uma maneira de otimizar a ação do medicamento e minimizar os efeitos colaterais é armazenar a vitamina em um sistema hospedeiro de entrega que a libere lentamente quando em contato com a solução ácida do estômago humano⁷⁻⁹. Nesse sentido, hidróxidos duplos em camadas podem ser usados como sistemas hospedeiros.

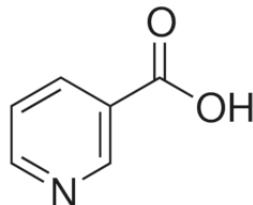


Figura 1. Representação da molécula da vitamina B₃ (ácido nicotínico).

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais formados pelo empilhamento alternado de camadas metálicas e camadas contendo ânions, conforme esquematizado na Figura 2 ¹⁰. Com fórmula química geral $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+}$, as camadas metálicas dos HDLs são formadas por metais di e trivalentes M^{II} e M^{III} , respectivamente, podendo ser produzidas a partir de hidróxidos da forma $M^{II/III} (OH)_2$, nos quais a substituição parcial dos cátions divalentes por cátions metálicos trivalentes formam camadas com excesso de cargas positivas. Essas cargas, devendo ser compensadas, induzem a adsorção de ânions na superfície das camadas, próximos aos cátions trivalentes. A alternância entre camadas metálicas e ânions (A^{n-}) forma estruturas lamelares de fórmula química geral $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, os hidróxidos duplos lamelares.

HDLs sintéticos de diversas composições foram relatados na literatura científica, sendo $M^{II} = Zn, Mg, Ni, Fe$ e $M^{III} = Al, Fe, Mn, Ni$ os metais mais comumente encontrados. Uma grande variedade de ânions também podem ser encontrados no meio interlamelar: $A^{n-} = NO_3^-$, CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , dentre outros ¹¹⁻¹³.

Essa família de materiais lamelares tem atraído a atenção da comunidade científica principalmente pela versatilidade da sua composição e pela variedade de morfologias permitidas, tornando esse material apto para diversas aplicações como: suporte catalítico¹⁴, material eletrodo em baterias de Li-ion ¹⁵, sensibilizador em dispositivos fotovoltaicos ^{16,17} e transportador de fármacos (*drug delivery*) ¹⁸.

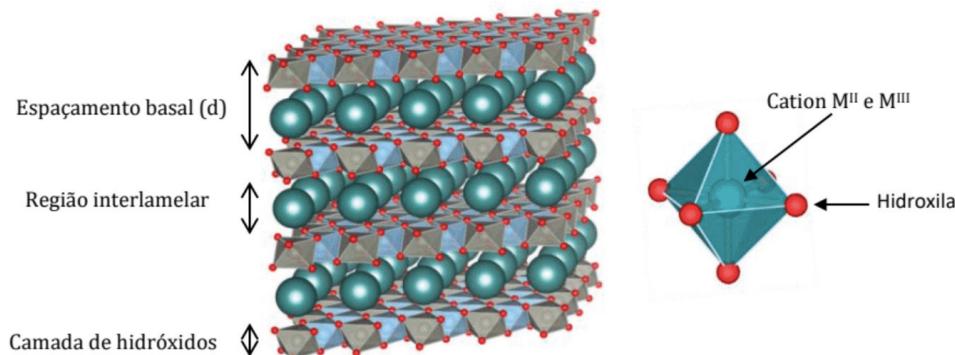


Figura 2. Estrutura dos hidróxidos duplos lamelares com suas camadas metálicas e regiões interlamelares acomodando ânions e água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos HDLs de Zn e Al contendo a vitamina B₃

A síntese de HDLs e suas modificações para diversas aplicações já são objetos de estudo do Laboratório de Nanomateriais e Aplicações (LNA) do IFUSP desde muito tempo¹⁹⁻²⁵. Nesse trabalho os HDLs intercalados com a molécula de vitamina B₃ foram sintetizados através da síntese por gotejamento (síntese lenta), como descrito em Kovanda et al²⁶. Em 10 mL de água destilada foram dissolvidos aproximadamente 3,33 mmol de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, massa molar 375,13 g/mol) e aproximadamente 6,66 mmol de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, massa molar 297,49 g/mol). Essa solução foi colocada para gotejar em 200 mL de água destilada onde foi dissolvido aproximadamente 7,0 mmol de ácido nicotínico ($C_5H_5NO_2$ – vitamina B₃, massa molar 123,11 g/mol). A solução está sob agitação constante e o pH é mantido em 8,0 durante a síntese com o uso do titulador automático Titrino 702 SM (Figura 3).

A solução resultante foi colocada em estufa a 60°C por dois dias. Após esse período há um gel decantado, o qual passa por um processo de centrifugação a 5000 rpm durante 3 minutos e lavado em água deionizada duas vezes. A seguir, o gel foi colocado para secar em estufa a 60°C durante 4 dias e o sólido obtido, macerado mecanicamente até virar pó. Para esta amostra sintetizada, a nomenclatura adotada foi ZnAlB3²⁷.



Figura 3. Titulador automático Titrino 702 SM ΩMetrohm durante a síntese de HDL.

Técnicas de caracterização

O HDL de ZnAlB3 resultante foi caracterizado através da técnica de difração raios X pelo método do pó (PXRD) e análise elementar (CHN). As medidas de PXRD foram realizadas em um difratômetro D8 Discover (Bruker), com fonte de radiação CuKa ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA) e um detector Lynxeye, usando a geometria de Bragg-Brentano. Os ângulos de detecção 2θ variaram de $4,0^\circ$ a 70° em intervalos de $0,05^\circ$, com tempo de integração de 1,5 s e velocidade de rotação de 20 rpm.

As concentrações de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram medidas em um equipamento Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 series ii usando o método de Pregl-Dumas. A massa de amostra utilizada para essa medida foi de 36 mg.

Liberação do Fármaco *in vitro*

O experimento de liberação (*release*) *in vitro* permite construir a curva de concentração do fármaco em função da intensidade de luz que atravessa a amostra.

Para os testes de *release* foram utilizadas as amostras como sintetizadas (ZnAlB3) e recobertas com os polímeros Eudragit e TEOS através do método sol-gel. Esse recobrimento foi feito para investigar se haveria alguma mudança no tempo de liberação da vitamina B₃. As amostras recobertas com o Eudragit foram chamadas de ZnAlB3-Eudragit enquanto as recoberta com TEOS, de ZnAlB3-TEOS.

O experimento foi realizado de modo a mimetizar as condições do estômago humano: a solução escolhida foi de PBS, pH de 1,9, temperatura da solução de 37 °C e sob agitação constante a uma taxa de 100 rpm. Foram dissolvidos 200 mg de amostra em 200 mL de solução PBS. Em diferentes intervalos de tempo alíquotas de 2 mL eram removidas da solução e a mesma quantidade de PBS era reposta. Para construir a curva de concentração da vitamina B₃, a amostra foi analisada no UV-Vis com faixa de coleta do espectro variando entre 260 nm e 400 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 são mostrados os difratogramas das amostras de HDLs de ZnAlB3, sintetizada nesse trabalho (curva vermelha) e de ZnAl-NO₃, sintetizado previamente no LNA (curva preta)²⁸. O difratograma sem a vitamina B₃ incorporado apresenta um pico bem definido em $9,97^\circ$, correspondente ao plano cristalino (003) e com distância entre lamelas de 8,905 Å, medidas que são características dos HDLs²⁹. No difratograma de ZnAlB3 observa-se um pico em $5,70^\circ$, correspondendo à distância entre lamelas de 15,524 Å. Também se observa um alargamento do pico, o qual pode estar relacionado com a intercalação da vitamina B₃ entre as lamelas do HDL³⁰.

	% C	% N	% H
ZnAlB3	12,80	3,06	3,34
Esperado	17,24	3,35	3,38

Tabela 1. Análise de CHN das amostras de ZnAlB3.

A proporção de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra ZnAlB3 foi determinada pela técnica de CHN como mostra a Tabela 1. Existe uma diferença na proporção de carbono entre a amostra e o que seria o ideal, provavelmente devido ao excesso de água residual na amostra.

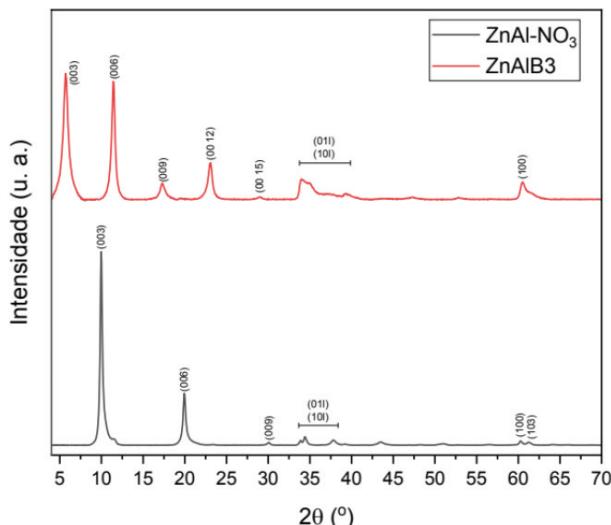


Figura 4. Difratogramas dos HDL ZnAl-NO₃ sintetizados anteriormente no LNA (curva preta) e dos HDL sintetizados com a vitamina B₃ intercalada ZnAlB3 (curva vermelha).

A técnica de TGA foi utilizada para determinar a temperatura de decomposição da vitamina B₃ e da água intercalada em sua estrutura. A curva mostrada na Figura 5 mostra duas perdas de massa: a primeira está entre a temperatura ambiente e 230 °C, onde ocorre um processo endotérmico, e essa perda é devida às moléculas de água na superfície e as intercaladas na estrutura. A segunda perda está entre 230 °C e 500 °C e essa perda de massa é devida à decomposição da vitamina B₃ e do processo de dehidroxilação dos componentes HDL.

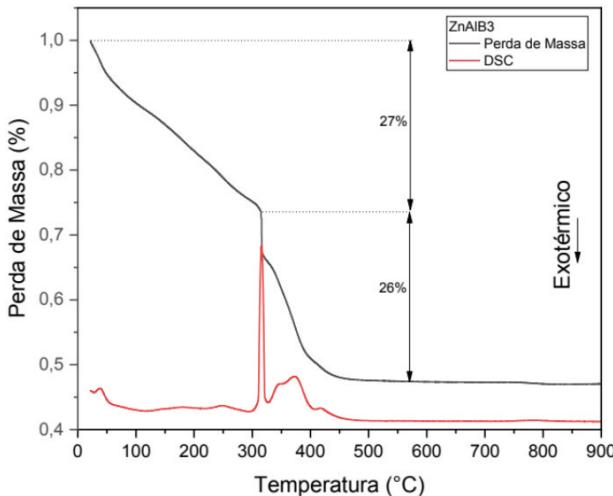


Figura 5. Análise de TGA (curva preta) e DSC (curva vermelha) da amostra ZnAlB3.

O espectro de FTIR da amostra ZnAlB3 (Figura 6) mostra picos intensos e finos em bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais e pode ser usado para inferir a conectividade molecular. A larga banda em 3500 cm^{-1} é devida ao modo de oscilação das ligações do grupo hidroxila $O-H$ e moléculas de H_2O . O pico centrado em 1600 cm^{-1} é devido à ligação $C-C$ e o pico centrado em 1556 cm^{-1} devido à ligação $N-O$. O pico centrado em 1384 cm^{-1} é devido ao modo de vibração antissimétrico do ânion de nitrato e ambos os picos centrados em 1197 cm^{-1} e 1156 cm^{-1} são associados à vibração da ligação $C-O$. As bandas localizadas entre 1120 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} são associadas à vibração no plano $C-H$ e as localizadas entre 700 cm^{-1} e 615 cm^{-1} são atribuídas às vibrações $C-H$ fora do plano. Os picos centrados em 840 cm^{-1} , 750 cm^{-1} e 558 cm^{-1} são relacionados, respectivamente, ao modo de deformação simétrico do nitrato fora do plano, deformação da ligação $Al-OH$ e à translação $Zn/Al-OH$ ³¹⁻³⁴.

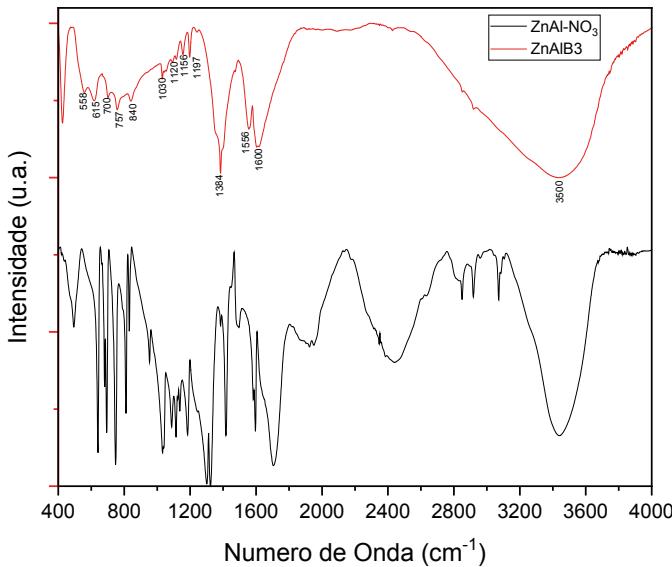


Figura 6. Espectro de absorção no infravermelho (FTIR) dos HDL ZnAl-NO₃ sintetizados anteriormente no LNA (curva preta) e dos HDL sintetizados com a vitamina B₃ intercalada ZnAlB3 (curva vermelha).

O experimento de liberação da vitamina B₃ foi realizado em condições que mimetizam o estômago humano. Para isso foi utilizada uma solução PBS com pH ajustado para 1,9 e ela foi mantida à temperatura de 37 °C sob agitação constante a uma taxa de 100 rpm. Em diferentes intervalos de tempo foram retiradas alíquotas de 2 mL de solução e reposta a mesma quantidade de PBS. Foi realizada a calibração do experimento, utilizando apenas a vitamina B₃, como mostra a Figura 7. Os dados experimentais obtidos foram simulados com diferentes modelos matemáticos e, aquele que é mais compatível com o perfil observado experimentalmente é o Modelo de Hill. O Modelo de Hill é utilizado para descrever sistemas de liberação de fármaco, mas também pode ser aplicado a processos de absorção onde os sistemas não são lineares³⁵. Esse modelo, para nosso sistema, é descrito pela equação (1):

$$T = \frac{v_{max} \cdot \text{concentração}^n}{k^n + \text{concentração}^n} \quad (1)$$

Onde v_{max} é a resposta da transmitância quando essa se aproxima de um platô, k é a constante onde a resposta do sistema atinge metade do máximo e n é chamado de coeficiente de cooperatividade, que demonstra como a transmitância, em nosso caso, é afetada com o aumento da concentração da vitamina B₃. Para os dados da Figura 7, a equação (1) pode ser escrita como:

$$T = \frac{6,546 \cdot C^{0,223}}{1,309^{0,223} + C^{0,223}} \quad (2)$$

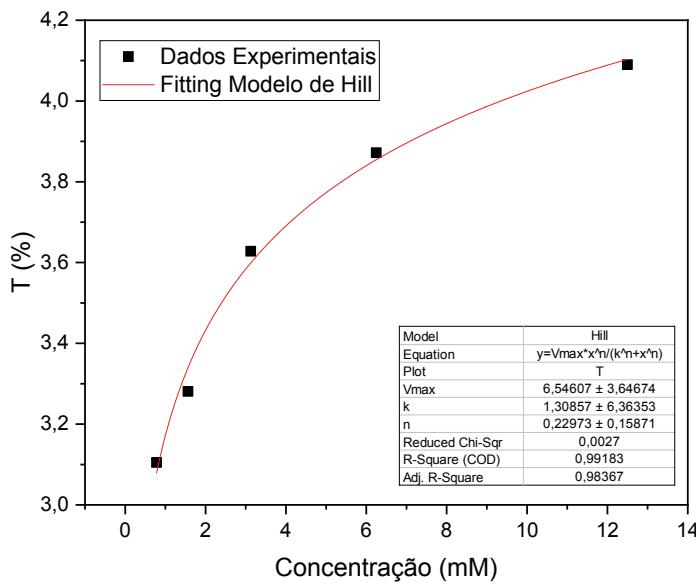


Figura 7. Curva de Calibração para a vitamina B₃.

Na Figura 8 observamos o perfil de release da vitamina B₃ intercalada nas diferentes amostras de HDL através de medidas de absorção. No primeiro minuto de release, a amostra recoberta com o polímero Eudragit apresenta a menor liberação (concentração de B₃ é 3,36 mM) quando comparada com as amostras ZnAlB3 (a concentração de B₃ é 3,50 mM) e com a amostra recoberta com TEOS, a qual apresenta a maior liberação do fármaco (concentração de 3,57 mM). Após 7 minutos as amostras ZnAlB3 e ZnAlB3-TEOS apresentam a máxima concentração de B₃ enquanto a amostra ZnAlB3-Eudragit apresenta o máximo de concentração após 15 minutos do início do experimento. Após 60 minutos, todas os testes atingem um valor constante de concentração de vitamina B₃ (3,193 mM para ZnAlB3, 3,112 mM para ZnAlB3-Eudragit e 3,282 mM para ZnAlB3-TEOS), o que sugere a completa liberação da vitamina B₃ do HDL.

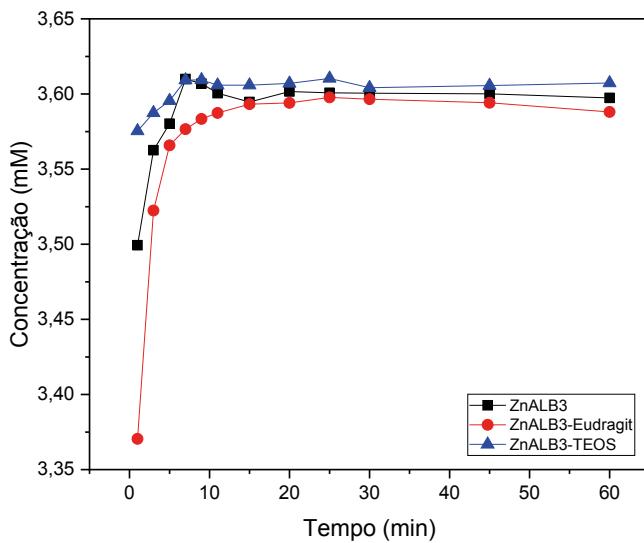


Figura 8. Perfil de release da vitamina B₃ em solução de PBS a 37 °C e agitação constante de 100 rpm das amostras ZnAIB3 (curva preta), ZnAIB3-Eudragit (curva vermelha) e ZnAIB3-TEOS (curva azul).

Cada um dos perfis de liberação da vitamina B₃ foi simulado com diferentes modelos matemáticos que representassem os dados experimentais obtidos, como mostrado na Figura 9. Para os HDL ZnAIB3 o modelo matemático que melhor se adequa aos dados é o Modelo de Primeira Ordem Modificado, descrito pela equação (3), onde o sistema de liberação é mais simples, com uma taxa de liberação mais rápida no início e diminui com o tempo³⁶⁻³⁸.

$$C(t) = A_1 - A_2 e^{-kt} \quad (3)$$

onde A_1 é uma constante relacionada à concentração final ou assintótica do fármaco liberado, A_2 é uma constante que ajusta a amplitude da taxa com que o fármaco é liberado inicialmente, k é a constante de liberação de primeira ordem e t é o tempo.

Já os HDL ZnAIB3-Eudragit e ZnAIB3-TEOS apresentam uma liberação de fármaco que pode ser explicada pelo modelo matemático de Hill 1, onde os sistemas possuem um comportamento cooperativo. É descrito pela equação (4):

$$C(t) = C_0 + \frac{(C_{max} - C_0) \cdot t^n}{k^n + t^n} \quad (4)$$

onde C_0 é a concentração inicial do fármaco (em nosso caso $C_0 = 0$), C_{max} é a concentração máxima atingida pelo sistema, t é o tempo, k é a constante de dissociação do fármaco e n é o coeficiente de Hill, o qual indica o grau de cooperatividade do sistema: se $n=1$ o sistema possui uma cinética simples, ou seja, não apresenta cooperatividade; se $n > 1$ existe uma liberação com cooperação positiva, ou seja, o fármaco promove a sua própria liberação; se $n < 1$ há uma liberação com cooperatividade negativa, ou seja, o fármaco inibe a sua própria liberação. Em ambos os casos analisados, a vitamina B₃ apresenta uma cooperação positiva já que $n > 1$ ³⁵.

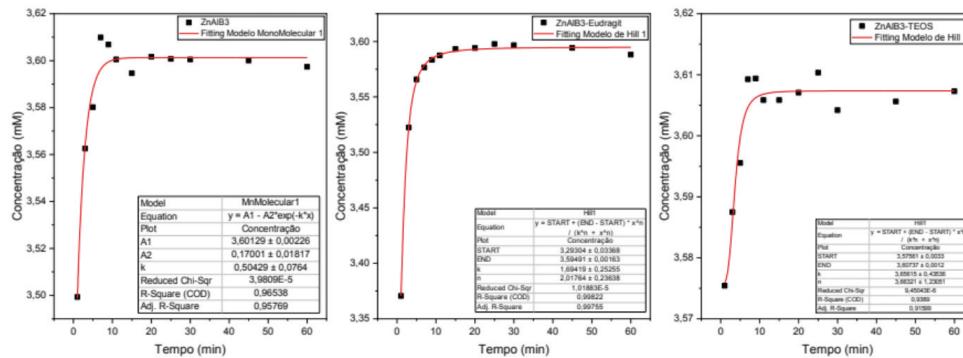


Figura 9. Modelagem matemática dos perfis de release da vitamina B₃: ZnAlB3 pode ser modelado pelo Modelo Mono Molecular 1, ZnAlB3-Eudragit e ZnAlB3-TEOS podem ser modelados pelo Modelo de Hill 1.

CONCLUSÕES

Em resumo, a pesquisa mostrada neste trabalho tratou da síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de ZnAl com a vitamina B₃ intercalada. A intercalação da vitamina B₃ entre as lamelas foi confirmada pelo aumento na distância interlamelar, bem como pelo alargamento do pico correspondente no difratograma de raios X. A análise de CHN revelou pequenas discrepâncias na proporção de carbono, sugerindo presença de água residual na amostra. Além disso, o estudo da liberação de vitamina B₃ em condições que simulam o ambiente estomacal sugerem que a amostra ZnAlB3 sem revestimento possui uma liberação rápida, enquanto amostras revestidas com Eudragit e TEOS apresentaram diferentes perfis de liberação, com a amostra ZnAlB3-Eudragit alcançando o pico de liberação mais lentamente. A modelagem matemática dos perfis de liberação mostrou que a amostra ZnAlB3 segue um modelo de primeira ordem modificado, enquanto as amostras revestidas seguem o modelo de Hill, indicando um comportamento cooperativo na liberação.

Por fim, embora o estudo seja preliminar, os resultados sobre o material sintetizado sugerem que o sistema proposto é promissor para aplicações em liberação controlada de fármacos.

REFERÊNCIAS

- (1) Albahrahi, A. A.; Greaves, R. F. Fat-Soluble Vitamins: Clinical Indications and Current Challenges for Chromatographic Measurement. *Clin Biochem Rev* **2016**, 37 (1), 27–47.
- (2) Bruno, E. J.; Ziegenfuss, T. N. Water-Soluble Vitamins. *Curr Sports Med Rep* **2005**, 4 (4), 207–213. <https://doi.org/10.1097/01.CSMR.0000306209.56939.48>.
- (3) Nollet, L. M. L. *Food Analysis by HPLC*, Second edi.; Marcel Dekker, Inc., 2000.

(4) Milanowski, B.; Hejduk, A.; Bawiec, M. A.; Jakubowska, E.; Urbańska, A.; Wiśniewska, A.; Garbacz, G.; Lulek, J. Biorelevant In Vitro Release Testing and In Vivo Study of Extended-Release Niacin Hydrophilic Matrix Tablets. *AAPS PharmSciTech* **2020**, *21* (3), 83. <https://doi.org/10.1208/s12249-019-1600-z>.

(5) CARLSON, L. A. Nicotinic Acid: The Broad-Spectrum Lipid Drug. A 50th Anniversary Review. *J Intern Med* **2005**, *258* (2), 94–114. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2796.2005.01528.x>.

(6) Sood, A.; Arora, R. Mechanisms of Flushing Due to Niacin and Abolition of These Effects. *The Journal of Clinical Hypertension* **2009**, *11* (11), 685–689. <https://doi.org/10.1111/j.1559-4572.2008.00050.x>.

(7) Rojas, R.; Palena, M. C.; Jimenez-Kairuz, A. F.; Manzo, R. H.; Giacomelli, C. E. Modeling Drug Release from a Layered Double Hydroxide-Ibuprofen Complex. *Appl Clay Sci* **2012**, *62*–63, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.004>.

(8) Aguzzi, C.; Cerezo, P.; Viseras, C.; Caramella, C. Use of Clays as Drug Delivery Systems: Possibilities and Limitations. *Appl Clay Sci* **2007**, *36* (1–3), 22–36. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.015>.

(9) Saha, S.; Ray, S.; Acharya, R.; Chatterjee, T. K.; Chakraborty, J. Magnesium, Zinc and Calcium Aluminium Layered Double Hydroxide-Drug Nanohybrids: A Comprehensive Study. *Appl Clay Sci* **2017**, *135*, 493–509. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.030>.

(10) Goh, K.-H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Res* **2008**, *42* (6–7), 1343–1368. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.

(11) Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. Basic Properties of Mg_{2+1-X}Al_{3+x} Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg Chem* **1995**, *34* (4), 883–892. <https://doi.org/10.1021/ic00108a020>.

(12) Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M. da C.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas Inorgânicas Para Armazenamento e Liberação de Espécies de Interesse Biológico e Terapêutico. *Quim Nova* **2010**, *33* (1), 159–171. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>.

(13) Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. *Quim Nova* **1998**, *21* (3), 300–311. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>.

(14) Silva, C. G.; Bouizi, Y.; Fornés, V.; García, H. Layered Double Hydroxides as Highly Efficient Photocatalysts for Visible Light Oxygen Generation from Water. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (38), 13833–13839. <https://doi.org/10.1021/ja905467v>.

(15) Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, G.; Li, Z. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. *Adv Funct Mater* **2008**, *18* (9), 1448–1458. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>.

(16) Lee, J. H.; Chang, J.; Cha, J.; Jung, D.; Kim, S. S.; Kim, J. M. Anthraquinone Sulfonate Modified, Layered Double Hydroxide Nanosheets for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (28), 8296–8299. <https://doi.org/10.1002/chem.201000703>.

(17) Zhang, L.; Liu, J.; Xiao, H.; Liu, D.; Qin, Y.; Wu, H.; Li, H.; Du, N.; Hou, W. Preparation and Properties of Mixed Metal Oxides Based Layered Double Hydroxide as Anode Materials for Dye-Sensitized Solar Cell. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *250*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.098>.

(18) Bao, W.; Wang, J.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Wan, Y. Layered Double Hydroxide Nanotransporter for Molecule Delivery to Intact Plant Cells. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 26738. <https://doi.org/10.1038/srep26738>.

(19) Teixeira, A.; Morais, A.; Silva, I.; Breynaert, E.; Mustafa, D. Luminescent Layered Double Hydroxides Intercalated with an Anionic Photosensitizer via the Memory Effect. *Crystals (Basel)* **2019**, *9* (3), 153. <https://doi.org/10.3390/crust9030153>.

(20) Teixeira, A. C.; Nunes Silva, I. G.; Morais, A. F.; Mustafa, D. Structural and Optical Properties of Pillared Eu³⁺-Containing Layered Double Hydroxides Intercalated by 2- to 12-Carbon Aliphatic Dicarboxylates. *Journal of Rare Earths* **2022**, *40* (2), 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.10.023>.

(21) Morais, A. F.; Silva, I. G. N.; Lima, B. C.; Garcia, F. A.; Mustafa, D. Coordination of Eu³⁺ Activators in ZnAlEu Layered Double Hydroxides Intercalated by Isophthalate and Nitrilotriacetate. *ACS Omega* **2020**, *5* (37), 23778–23785. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02848>.

(22) Morais, A. F.; Nanclares, D.; Silva, I. G. N.; Duarte, A.; Garcia, F. A.; Breynaert, E.; Mustafa, D. Mesostructuring Layered Materials: Self-Supported Mesoporous Layered Double Hydroxide Nanotubes. *Nanoscale* **2021**, *13* (27), 11781–11792. <https://doi.org/10.1039/D1NR02477A>.

(23) Morais, A. F.; Silva, I. G. N.; Ferreira, B. J.; Teixeira, A. C.; Sree, S. P.; Terraschke, H.; Garcia, F. A.; Breynaert, E.; Mustafa, D. Eu³⁺ Doped ZnAl Layered Double Hydroxides as Calibrationless, Fluorescent Sensors for Carbonate. *Chemical Communications* **2023**, *59* (91), 13571–13574. <https://doi.org/10.1039/D3CC03066K>.

(24) Morais, A. F.; Silva, I. G. N.; Sree, S. P.; de Melo, F. M.; Brabants, G.; Brito, H. F.; Martens, J. A.; Toma, H. E.; Kirschhock, C. E. A.; Breynaert, E.; Mustafa, D. Hierarchical Self-Supported ZnAlEu LDH Nanotubes Hosting Luminescent CdTe Quantum Dots. *Chemical Communications* **2017**, *53* (53), 7341–7344. <https://doi.org/10.1039/C7CC02097J>.

(25) Teixeira, A. C.; Morais, A. F.; Silva, I. G. N.; Breynaert, E.; Mustafa, D. Luminescent Layered Double Hydroxides Intercalated with an Anionic Photosensitizer via the Memory Effect. *Crystals (Basel)* **2019**, *9* (3). <https://doi.org/10.3390/crust9030153>.

(26) Kovanda, F.; Jindova, E.; Dousova, B.; Kolousek, D.; Plestil, J.; Sedlakova, Z. Layered Double Hydroxides Intercalated With Organic Anions And. *Acta Geodyn. Geomater.* **2009**, *6* (1), 111–119.

(27) Lisevski, C. I.; Morais, A. F.; Aguero, N. F.; Teixeira, A. C.; Moreira Ribeiro, F. W.; Correra, T. C.; Guide Nunes da Silva, I.; Mustafa, D. Vitamin B₃ Intercalated in Layered Double Hydroxides: A Drug Delivery System for Metabolic Regulation. *ACS Omega* **2024**. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03934>.

(28) Morais, A. F. Preparação e Estudo de Nanotubos Luminescentes de Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH) Contendo Íons Terras Raras. **2016**, 123.

(29) Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds. *Clays Clay Miner* **1983**, *31* (4), 305–311. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>.

(30) Liu, J.; Song, J.; Xiao, H.; Zhang, L.; Qin, Y.; Liu, D.; Hou, W.; Du, N. Synthesis and Thermal Properties of ZnAl Layered Double Hydroxide by Urea Hydrolysis. *Powder Technol* **2014**, *253*, 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.007>.

(31) Teófilo Ferreira, L.; Barreto da Cunha Holanda, B.; Turra Alarcon, R.; Bannach, G. Estudo Térmico, Caracterização Espectroscópica e Difração de Raio X Do Cocristal de Ácido Salicílico Com Ácido Nicotínico Obtido Por Síntese Mecanoquímica. *Brazilian Journal of Thermal Analysis* **2017**, *6* (1). <https://doi.org/10.18362/bjta.v6i1.7>.

(32) Zeng, R. C.; Li, X. T.; Liu, Z. G.; Zhang, F.; Li, S. Q.; Cui, H. Z. Corrosion Resistance of Zn-Al Layered Double Hydroxide/Poly(Lactic Acid) Composite Coating on Magnesium Alloy AZ31. *Front Mater Sci* **2015**, *9* (4), 355–365. <https://doi.org/10.1007/s11706-015-0307-7>.

(33) Jana, S. Spectroscopic Characterization of Disulfiram and Nicotinic Acid after Biofield Treatment. *J Anal Bioanal Tech* **2015**, *6* (5). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000265>.

(34) Mahjoubi, F. Z.; Khalidi, A.; Abdennouri, M.; Barka, N. Zn-Al Layered Double Hydroxides Intercalated with Carbonate, Nitrate, Chloride and Sulphate Ions: Synthesis, Characterisation and Dye Removal Properties. *Journal of Taibah University for Science* **2017**, *11* (1), 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.10.007>.

(35) Weiss, J. N. The Hill Equation Revisited: Uses and Misuses. *The FASEB Journal* **1997**, *11* (11), 835–841. <https://doi.org/10.1096/fasebj.11.11.9285481>.

(36) Fu, Y.; Kao, W. J. Drug Release Kinetics and Transport Mechanisms of Non-Degradable and Degradable Polymeric Delivery Systems. *Expert Opin Drug Deliv* **2010**, *7* (4), 429–444. <https://doi.org/10.1517/17425241003602259>.

(37) Arifin, D. Y.; Lee, L. Y.; Wang, C.-H. Mathematical Modeling and Simulation of Drug Release from Microspheres: Implications to Drug Delivery Systems. *Adv Drug Deliv Rev* **2006**, *58* (12–13), 1274–1325. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.007>.

(38) Zhou, H.; Mao, B.; Guo, S. Mathematical Modeling of Tumor Growth in Preclinical Mouse Models with Applications in Biomarker Discovery and Drug Mechanism Studies. *Cancer Research Communications* **2024**, *4* (8), 2267–2281. <https://doi.org/10.1158/2767-9764.CRC-24-0059>.

CAPÍTULO 8

POLÍTICAS ENERGÉTICAS E O POTENCIAL DO BIOGÁS: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL PARA O FUTURO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414108>

Data de aceite: 11/11/2024

Alessandra Otto Martins

ENERGY POLICIES AND THE POTENTIAL OF BIOGAS: A SUSTAINABLE APPROACH FOR THE FUTURE

RESUMO: Destaca a importância da política energética para incentivar a produção e o uso sustentável de biocombustíveis. Com a crescente preocupação com o meio ambiente e a inovação em energia renovável, os biocombustíveis têm-se tornado uma alternativa viável em relação aos combustíveis fósseis. A ambição dessa transição, no entanto, é completamente dependente do impacto das políticas governamentais e do ambiente regulatório na produção, desenvolvimento e uso de biocombustíveis. Dessa forma, examina as políticas da área de energia das regiões do mundo que estimulam a sustentabilidade em biocombustíveis, destacando casos de sucesso e barreiras enfrentadas. Além disso, discute-se maneiras de expandir o impacto da Política de Energia na mudança para uma economia de baixo carbono orientada para os biocombustíveis.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás, Biodiesel, Biometano.

ABSTRACT: It highlights the importance of energy policy to encourage the production and sustainable use of biofuels. With growing concern for the environment and innovation in renewable energy, biofuels have become a viable alternative to fossil fuels. The ambition of this transition, however, is completely dependent on the impact of government policies and the regulatory environment on the production, development and use of biofuels. It therefore examines the energy policies of the world's regions that encourage sustainability in biofuels, highlighting success stories and barriers faced. In addition, it discusses ways to expand the impact of Energy Policy on the shift to a low-carbon economy oriented towards biofuels.

KEYWORDS: Biogas, Biodiesel, Biomethane.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as mudanças climáticas tem sido um dos principais fatores que impulsionaram a busca por opções de combustíveis fósseis mais sustentáveis nos últimos anos. A importância urgente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e mitigar os efeitos negativos que a queima de combustíveis fósseis tem sido reconhecida pela comunidade científica e pela sociedade em geral. Os biocombustíveis têm se mostrado uma solução promissora para esse problema. Os biocombustíveis fornecem uma fonte de energia renovável que pode reduzir significativamente a pegada de carbono. Eles são feitos de matérias-primas renováveis como cana-de-açúcar, óleos vegetais e resíduos agrícolas.

A mudança para uma matriz energética mais limpa ajuda a combater as mudanças climáticas e impulsiona o desenvolvimento econômico sustentável, estabelecendo novas oportunidades nas áreas de energia e agricultura. Assim, como resultado de avanços tecnológicos e do reconhecimento da necessidade de alternativas viáveis e sustentáveis aos combustíveis convencionais, o interesse em biocombustíveis aumentou exponencialmente.

Além disso, de acordo com o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), aponta que a temperatura da Terra está de 0,2 graus por década aumentando em cerca de 0,2 graus por década, e em 2023, as temperaturas médias superaram os recordes anteriores. Esses dados alarmantes geram preocupações sobre mudanças climáticas, como o aumento do nível do mar, ondas de calor e eventos climáticos extremos. A urgência de agir contra essas mudanças é destacada pelos efeitos imediatos e alarmantes que já estão sendo observados.

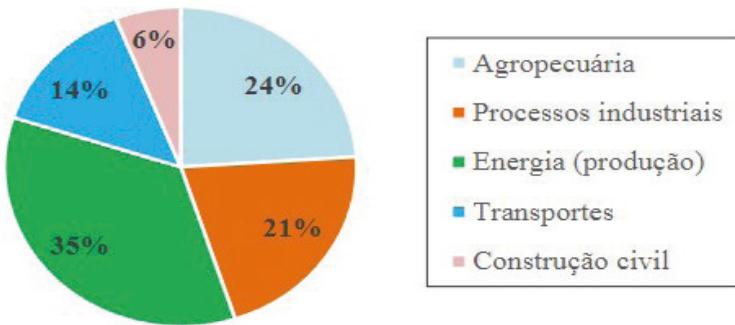


Figura 1. Principais áreas econômicas responsáveis pelas emissões de GEE em todo o mundo. Os dados foram coletados do relatório IPCC de 2023.

No gráfico acima, pode-se analisar quais os principais fatores responsáveis pela mudança climática e emissão de gases do efeito estufa (GEE), sendo enfatizada pela produção de energia (combustíveis fósseis), seguida do desmatamento causada pela agropecuária.

OBJETIVO GERAL

Promover uma fonte de energia renovável e sustentável, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis e reduzindo os efeitos negativos que a combustão provoca no meio ambiente. Isso diz respeito à produção e uso de biocombustíveis como uma alternativa viável para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e colaborando para uma matriz energética mais sustentável.

OBJETIVO ESPECÍFICO

Reducir a dependência dos combustíveis fósseis, utilizando fontes de energia renováveis como biomassa e resíduos orgânicos para produzir combustíveis utilizáveis para veículos, máquinas e sistemas de energia. Promovendo o crescimento econômico nacional e a agricultura de forma renovável.

JUSTIFICATIVA

O estudo reside na relevância de compreender o uso sustentável dos biocombustíveis (biogás, biodiesel e biometano), com foco no biogás na qual enfatiza a importância do mesmo para a nossa sociedade, e a partir disso abordar a questão do desenvolvimento das políticas energéticas e os benefícios ambientais associadas ao seu uso.

Essa comparação e análise é importante para várias pessoas: como pesquisadores, legisladores da indústria de energia, políticos e a comunidade científica. Além disso, o biogás, com sua capacidade de gerar energia a partir de resíduos, representa uma solução viável para reduzir a dependência de combustíveis fósseis, promover a economia circular e melhorar a segurança energética, sendo crucial para o futuro sustentável do planeta.

METODOLOGIA

IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DO BIOGÁS

O biogás tem se tornado uma alternativa promissora na busca por fontes de energia sustentáveis e renováveis. Composto principalmente por metano e dióxido de carbono, ele é gerado a partir da decomposição anaeróbica de matéria orgânica, como resíduos agrícolas, dejetos animais e restos de alimentos. Esse processo não apenas fornece uma fonte de energia, mas também oferece uma solução para a gestão de resíduos, contribuindo para a redução de poluentes no meio ambiente.

Além disso, importância ambiental do biogás é multifacetada. Primeiramente, sua produção ajuda a minimizar a quantidade de resíduos que vão para aterros sanitários, reduzindo, assim, a emissão de gases de efeito estufa, que são um dos principais responsáveis pelas mudanças climáticas. Além disso, o biogás pode ser utilizado para gerar eletricidade, aquecer ambientes e até mesmo como combustível para veículos, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis.

Outra vantagem significativa é a possibilidade de tratamento de efluentes, pois a digestão anaeróbica não só gera energia, mas também transforma resíduos potencialmente poluentes em subprodutos que podem ser utilizados como fertilizantes, enriquecendo o solo e promovendo práticas agrícolas mais sustentáveis.

TIPOS DE POLÍTICAS ENERGÉTICAS

As políticas energéticas variam amplamente em suas abordagens e objetivos, refletindo as necessidades específicas e os recursos disponíveis de diferentes regiões. Dessa forma, abaixo segue alguns tipos de políticas energéticas:

Incentivos Fiscais e Subsídios: Essas políticas visam promover muitos países que implementam incentivos fiscais, como isenções de impostos ou subsídios diretos, para estimular a construção de usinas de biogás. Esses incentivos ajudam a reduzir os custos iniciais, tornando a tecnologia mais acessível para pequenos agricultores e cooperativas.

Programas de Pesquisa e Desenvolvimento: Focadas em investir em pesquisa para melhorar as tecnologias de digestão anaeróbica e aumentar a eficiência da produção de biogás, os programas de apoio à pesquisa podem incluir parcerias entre universidades, institutos de pesquisa e empresas do setor privado.

Integração com Políticas Ambientais: Estas políticas têm como objetivo garantir alinhar a produção de biogás com objetivos ambientais, os governos podem promover uma economia circular, onde resíduos se transformam em recursos. Isto, porque o biogás pode ser parte de políticas mais amplas de gestão de resíduos e redução de emissões de gases de efeito estufa.

Mercados de Carbono: A criação de mecanismos que permitam que projetos de biogás gerem créditos de carbono pode incentivar ainda mais investimentos. Isso oferece uma compensação financeira adicional para os produtores que adotam práticas sustentáveis.

Educação e Capacitação: Promover a conscientização sobre os benefícios do biogás e capacitar produtores e comunidades locais é vital. Programas educativos podem ajudar a disseminar conhecimento sobre como implementar sistemas de biogás e os benefícios ambientais e econômicos associados.

BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DO BIOGÁS

Os benefícios ambientais do biogás são evidentes em vários cenários. Diante disso, a tabela abaixo representa algumas das maiores vantagens do biogás e os seus impactos positivos.

BENEFÍCIO	DESCRIÇÃO
Redução de Resíduos	Diminuição da quantidade de resíduos sólidos nos aterros
Emissões de GEE	Captura de metano, que se não tratado, contribui para o aquecimento global
Geração de Energia Renovável	Substituição de combustíveis fósseis, reduzindo a dependência de fontes não renováveis

Fonte: Próprio Autor.

Como visto na tabela acima, a redução de resíduos destaca como a produção de biogás contribui para a diminuição da quantidade de resíduos sólidos destinados a aterros. Essa prática não apenas melhora a gestão de resíduos, mas também minimiza os impactos ambientais associados à decomposição desses materiais em locais inadequados, que frequentemente geram poluição e outros problemas.

Sendo assim, a tabela aborda a questão das emissões de gases de efeito estufa (GEE). O biogás é eficaz na captura do metano, um gás que, se liberado diretamente na atmosfera, pode potencializar o aquecimento global. Ao tratar esses resíduos de maneira adequada, a tecnologia não apenas impede a emissão desse gás, mas também transforma um potencial poluente em uma fonte valiosa de energia. Por fim, a geração de energia renovável mostra como o biogás substitui combustíveis fósseis, contribuindo para a redução da dependência de fontes não renováveis e promovendo uma matriz energética mais sustentável e diversificada.

GASES DE EFEITO ESTUFA E MUDANÇAS CLIMÁTICAS

Os principais gases de Efeito Estufa incluem o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e os óxidos de nitrogênio (N_2O). A tabela abaixo, mostra o potencial de aquecimento global (PAG) desses gases.

GÁS	POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL (PAG)
Dióxido de Carbono (CO_2)	1
Metano (CH_4)	25
Óxido de Nitrogênio (N_2O)	298

Fonte: Próprio Autor.

Na tabela, podemos observar os principais gases de efeito estufa e suas capacidades de aquecimento global. Começando pelo dióxido de carbono (CO_2), este é o gás mais comum e é produzido principalmente pela queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural. Ele serve como uma referência, tendo um potencial de aquecimento global definido como 1. Isso significa que todos os outros gases são avaliados em relação a ele.

O metano (CH_4) por outro lado, tem um impacto muito mais forte. Com um potencial de aquecimento global 25 vezes maior do que o do dióxido de carbono, o metano é liberado principalmente pela agricultura, especialmente na digestão de ruminantes, e pela decomposição de resíduos orgânicos em aterros sanitários. Isso destaca a importância de gerenciar sua emissão, já que mesmo em quantidades menores, ele pode contribuir significativamente para o aquecimento global.

Por fim, temos os óxidos de nitrogênio (N_2O), que apresentam um potencial de aquecimento global ainda mais elevado, de 298 vezes o do CO_2 . Esses gases são gerados por práticas agrícolas, especialmente o uso de fertilizantes nitrogenados, e durante processos industriais. A tabela enfatiza como a compreensão desses gases e seus impactos é crucial para a formulação de políticas ambientais eficazes e para a mitigação das mudanças climáticas.

IMPACTOS DAS EMISSÕES DE GEE NO CLIMA GLOBAL

As emissões de gases de efeito estufa (GEE) têm um impacto profundo e abrangente no clima global, refletindo um dos maiores desafios ambientais do nosso tempo. Esses gases, que incluem dióxido de carbono, metano e óxidos de nitrogênio, atuam como uma manta que retém calor na atmosfera, resultando em um aumento das temperaturas médias globais. Esse fenômeno, conhecido como aquecimento global, desencadeia uma série de alterações climáticas que afetam ecossistemas, sociedades e economias em todo o mundo.

Um dos impactos mais visíveis é o aumento da frequência e intensidade de eventos climáticos extremos, como ondas de calor, secas severas e tempestades mais intensas. Esses eventos não apenas ameaçam a segurança alimentar, ao prejudicar colheitas e abastecimento de água, mas também colocam em risco a infraestrutura e a vida humana. Além disso, o derretimento das calotas polares e das geleiras contribui para a elevação do nível do mar, o que pode resultar em inundações em áreas costeiras e deslocamento de comunidades.

As mudanças climáticas também afetam a biodiversidade, alterando habitats e forçando muitas espécies a se adaptarem, migrar ou enfrentar a extinção. Esse desequilíbrio ecológico pode desencadear efeitos em cadeia que impactam a cadeia alimentar e os serviços ecossistêmicos, essenciais para a sobrevivência humana. Portanto, entender e mitigar os impactos das emissões de GEE é vital para garantir um futuro sustentável, onde tanto as gerações atuais quanto as futuras possam prosperar em um ambiente saudável.

BIOGÁS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

O biogás se destaca como uma fonte de energia renovável com um enorme potencial para transformar a maneira como geramos e consumimos energia. Produzido a partir da decomposição anaeróbica de matéria orgânica, como resíduos agrícolas, dejetos animais e restos de alimentos, o biogás é uma alternativa sustentável que não apenas ajuda a atender às crescentes demandas energéticas, mas também contribui para a gestão eficiente de resíduos.

Além do mais, a sua capacidade de reduzir a quantidade de resíduos que seriam destinados a aterros sanitários e melhor aproveitamento desses materiais são essenciais para a geração de energia, pois impede a poluição e os gases de efeito estufa que seriam liberados na decomposição natural. Dessa maneira, o biogás é uma fonte versátil de energia, podendo ser utilizado para produzir eletricidade, aquecer ambientes ou até mesmo como combustível para veículos. Essa multifuncionalidade amplia sua importância em um cenário onde a diversificação das fontes energéticas é fundamental para a sustentabilidade.

Outra característica notável do biogás é seu impacto positivo no meio ambiente. Ao capturar o metano, um gás com potencial de aquecimento global muito maior do que o dióxido de carbono, estamos não apenas gerando energia, mas também contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas. Com investimentos adequados em tecnologias e infraestrutura, o biogás pode se tornar um pilar essencial na transição para uma economia de baixo carbono, promovendo um futuro mais limpo e sustentável.

TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS

As tecnologias e processos de produção de biogás têm avançado significativamente nos últimos anos, oferecendo soluções inovadoras para transformar resíduos orgânicos em uma fonte de energia limpa e renovável. O biogás é gerado através da digestão anaeróbica, um processo natural que ocorre na ausência de oxigênio, em que microrganismos decompõem a matéria orgânica. Esse processo pode ser realizado em diferentes tipos de digestores, que variam em escala e tecnologia, adaptando-se às necessidades específicas de cada operação.

Um dos tipos mais comuns de digestores é o digestor contínuo, onde os resíduos são constantemente adicionados, permitindo uma produção contínua de biogás. Outro modelo é o digestor de batelada, onde a matéria orgânica é carregada em um ciclo fechado e processada em lotes. A escolha entre esses sistemas depende de fatores como a quantidade de resíduos disponíveis, o tipo de matéria orgânica e os objetivos de produção energética. Além disso, a temperatura e o pH são controlados para otimizar a atividade microbiana, maximizando a eficiência do processo.

As tecnologias de pré-tratamento também têm ganhado destaque, pois ajudam a aumentar a digestibilidade da matéria orgânica e, consequentemente, a quantidade de biogás gerada. Métodos como a Trituração, a hidrólise e o uso de enzimas são algumas das estratégias adotadas para preparar os resíduos antes da digestão anaeróbica. Ao aprimorar esses processos, é possível não apenas aumentar a produção de biogás, mas também melhorar a qualidade do digestato, que pode ser utilizado como fertilizante.

DIGESTÃO ANAERÓBICA E SEUS TIPOS

A digestão anaeróbica pode ser realizada em diferentes tipos de reatores. Os **reatores de batelada** são ideais para pequenas operações, processando a matéria orgânica em lotes. Nesse sistema, os resíduos são adicionados, digeridos e, após um período, removidos. Embora ofereçam um controle simples das condições de digestão, não geram biogás de forma contínua. Em contrapartida, os **reatores contínuos** permitem a adição constante de matéria orgânica, tornando-se mais adequados para grandes usinas de biogás, onde maximizar a produção é essencial.

Além disso, existem **reatores de membrana**, que utilizam uma membrana flexível para capturar o biogás, facilitando a coleta e permitindo um ambiente controlado. O sucesso da digestão anaeróbica depende de fatores como temperatura, pH e composição da matéria orgânica. Com a escolha apropriada do reator e um monitoramento adequado, é possível otimizar a produção de biogás, transformando resíduos em uma fonte valiosa de energia renovável.

A tabela abaixo faz essa comparação de maneira mais simplificada:

REATOR	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Fluxo Continuo	Alta eficiência	Custo elevado
Batelada	Simplicidade de operação	Menor eficiência
Membrana	Captura eficiente do gás	Custo elevado e requer tecnologia especializada

Fonte: Próprio Autor.

APLICAÇÕES E USOS DO BIOGÁS: GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA E TÉRMICA

A geração de energia elétrica e térmica a partir do biogás é uma alternativa sustentável que tem ganhado destaque em diversas partes do mundo. O biogás, resultado da decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos, como restos de alimentos, dejetos animais e resíduos agrícolas, é uma fonte renovável que não apenas ajuda a atender à crescente demanda por energia, mas também contribui para a gestão eficiente de resíduos.

Na geração elétrica, o biogás é utilizado em geradores que convertem a energia química do gás em eletricidade. Essa energia pode ser utilizada em propriedades rurais, indústrias ou até mesmo injetada na rede elétrica, promovendo a diversificação da matriz energética. Além disso, a cogeração, que combina a geração de eletricidade e calor a partir do biogás, maximiza a eficiência do processo. O calor gerado pode ser utilizado para aquecer ambientes, processos industriais ou até mesmo em sistemas de aquecimento de água, proporcionando uma solução energética completa e integrada.

As aplicações do biogás vão além da geração de energia. Em ambientes rurais, ele pode ser utilizado como combustível para veículos, como o biometano, uma forma purificada do biogás. Essa versatilidade faz do biogás uma solução atraente para reduzir a dependência de combustíveis fósseis, ao mesmo tempo em que promove a sustentabilidade. À medida que mais comunidades e indústrias adotam o uso do biogás, fica claro que essa fonte de energia renovável não é apenas uma alternativa viável, mas uma parte fundamental da transição para um futuro mais sustentável e equilibrado.

ESTUDOS DE CASO

- **Projeto Cibiogás Itaipu Binacional:**

O projeto Cibiogás, criado pela Itaipu Binacional, é um exemplo inspirador de como o biogás pode ser uma solução sustentável em contextos rurais. Localizado na região Oeste do Paraná, esse projeto utiliza resíduos de suínos e outros materiais orgânicos para gerar energia elétrica e térmica. Através da digestão anaeróbica, esses resíduos são transformados em biogás, que é então convertido em eletricidade para uso local.

O Cibiogás não só ajuda a reduzir a quantidade de resíduos que iriam para aterros, mas também proporciona aos agricultores uma forma de energia mais acessível e sustentável. Isso diminui os custos operacionais e promove uma gestão mais responsável dos recursos. Além disso, o projeto serve como um modelo para outras iniciativas no Brasil, mostrando que a integração entre produção agrícola e gestão de resíduos pode ser altamente benéfica tanto para o meio ambiente quanto para a economia local.

- **Projeto Biogás na Suécia:**

Na Suécia, o biogás tem sido uma parte fundamental da estratégia do país para se tornar mais sustentável. Um dos projetos mais notáveis envolve a produção de biogás a partir de resíduos alimentares e dejetos agrícolas. O biogás gerado é utilizado principalmente no transporte, sendo convertido em biometano, um combustível que alimenta veículos e reduz significativamente as emissões de carbono.

A Suécia tem investido em infraestrutura e políticas de incentivo para promover o uso do biogás. Essa abordagem não apenas ajuda a diminuir a dependência de combustíveis fósseis, mas também transforma resíduos em uma valiosa fonte de energia. O sucesso sueco exemplifica como a inovação e a política pública podem se unir para criar um futuro energético mais limpo e eficiente.

- **Projeto Gubernamental na Alemanha:**

A Alemanha também tem se destacado no uso do biogás, com uma sólida política de energia renovável que estimula a produção desse gás a partir de resíduos orgânicos. Um exemplo significativo é o projeto “Energia Verde”, que instala usinas de biogás em áreas rurais. Nesses locais, pequenos agricultores colaboram para transformar suas sobras em energia, criando um ciclo sustentável.

Essas usinas geram eletricidade que pode ser injetada na rede elétrica e produzem digestato, um fertilizante rico em nutrientes que beneficia as colheitas. Essa abordagem não apenas apoia a agricultura sustentável, mas também ajuda a reduzir a pegada de carbono do país. O modelo alemão mostra que a cooperação entre comunidades e o governo pode resultar em um uso eficaz do biogás, promovendo um futuro mais sustentável.

BARREIRAS TÉCNICAS E ECONÔMICAS: DESAFIOS E OPORTUNIDADES PARA A EXPANSÃO DO BIOGÁS

A expansão do biogás enfrenta uma série de desafios, tanto técnicos quanto econômicos, que precisam ser superados para que essa fonte de energia possa atingir seu pleno potencial. Do ponto de vista técnico, um dos principais obstáculos é a necessidade de tecnologia apropriada para a coleta, processamento e armazenamento de resíduos orgânicos. Muitas regiões, especialmente em países em desenvolvimento, carecem de infraestrutura adequada, como sistemas de transporte e tratamento, que são essenciais para otimizar a produção de biogás.

Além disso, a variabilidade na qualidade e na composição dos resíduos pode impactar a eficiência do processo de digestão anaeróbica. Essa imprevisibilidade exige que os sistemas de digestão sejam adaptáveis e que haja investimentos em pesquisa e desenvolvimento para melhorar as tecnologias disponíveis. O treinamento de pessoal qualificado para operar e manter essas tecnologias também é crucial, pois a falta de expertise pode comprometer a operação das usinas.

No aspecto econômico, os altos custos iniciais de instalação de usinas de biogás representam uma barreira significativa. Apesar dos benefícios a longo prazo, como a redução de custos com energia e a geração de receita a partir da venda de eletricidade ou biometano, muitos investidores hesitam em comprometer recursos financeiros em um setor que ainda está em desenvolvimento. Ademais, a incerteza regulatória e a falta de políticas de incentivo específicas podem dificultar o acesso a financiamentos e subsídios.

No entanto, esses desafios também apresentam oportunidades. A crescente conscientização sobre as mudanças climáticas e a necessidade de uma transição energética mais sustentável estão criando um ambiente favorável para o desenvolvimento do biogás. À medida que mais governos e empresas reconhecem os benefícios do biogás, há um potencial para a implementação de políticas que incentivem a pesquisa, a inovação e o investimento no setor. Além disso, parcerias entre o setor público e privado podem facilitar o compartilhamento de recursos e expertise, impulsionando a adoção do biogás como uma solução viável e sustentável para os desafios energéticos contemporâneos.

INCENTIVOS E POLÍTICAS PÚBLICAS

Os incentivos e políticas públicas desempenham um papel fundamental na promoção do biogás como uma fonte de energia renovável. Com a crescente preocupação em relação às mudanças climáticas e à busca por soluções sustentáveis, muitos países têm reconhecido a importância de apoiar o desenvolvimento dessa tecnologia. Esses incentivos podem variar desde subsídios financeiros até a criação de regulamentações que favoreçam a produção e o uso do biogás.

Um dos principais tipos de incentivo é a oferta de subsídios para a construção de usinas de biogás, o que ajuda a diminuir os custos iniciais de instalação e operação. Além disso, muitos governos estão implementando políticas de tarifa de alimentação, que garantem preços fixos para a energia gerada a partir do biogás. Isso proporciona uma segurança financeira aos investidores, tornando o setor mais atraente. Outro aspecto importante é a simplificação dos processos de licenciamento e regulamentação, que pode reduzir a burocracia e acelerar a implementação de projetos.

Além dos incentivos financeiros, a educação e a capacitação também são essenciais. Programas de formação para agricultores e empreendedores sobre como operar e manter sistemas de biogás podem aumentar a adoção dessa tecnologia. O apoio à pesquisa e desenvolvimento é igualmente crucial, pois inovações tecnológicas podem melhorar a eficiência e a rentabilidade das usinas.

Essas políticas públicas não apenas promovem a produção de biogás, mas também criam um ecossistema que favorece a economia circular, onde resíduos se tornam recursos valiosos. Ao incentivar o uso do biogás, os governos não só contribuem para a diversificação da matriz energética, mas também ajudam a criar empregos e a fomentar o desenvolvimento regional. A combinação de incentivos financeiros, capacitação e inovação tecnológica pode, portanto, impulsionar o biogás como uma solução viável e sustentável para os desafios energéticos do futuro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise do biogás como uma fonte de energia renovável revela resultados promissores que destacam seu potencial tanto econômico quanto ambiental. A produção de biogás não apenas oferece uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, mas também contribui para a gestão eficiente de resíduos. Em diversos estudos de caso, como os de projetos na Europa e na América do Sul, ficou claro que a implementação de sistemas de biogás pode gerar benefícios significativos, desde a redução de emissões de gases de efeito estufa até a criação de empregos em comunidades locais.

Um dos resultados mais visíveis é a capacidade do biogás de transformar resíduos orgânicos em uma fonte de energia limpa. Isso não só ajuda a diminuir a quantidade de lixo destinada a aterros sanitários, mas também reduz a liberação de metano, um potente gás de efeito estufa, que seria emitido se esses resíduos fossem deixados para decompõr-se naturalmente.

Desse modo, as perspectivas futuras e recomendações indicam que, com o apoio adequado por meio de políticas públicas e incentivos, o biogás pode se consolidar como uma parte essencial da matriz energética. Ele não só promove a sustentabilidade ambiental, mas também oferece uma oportunidade econômica significativa para comunidades e setores industriais. A crescente conscientização sobre as vantagens do biogás, aliada a um compromisso conjunto entre governos, empresas e sociedade civil, pode impulsionar a adoção dessa tecnologia e, assim, contribuir para um futuro mais sustentável e resiliente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Políticas públicas brasileiras de biocombustíveis. Repositório UFU. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/22325/3/PoliticasPublicasBrasileiras.pdf>.

AGÊNCIA BRASIL. Projeto estimula a produção de biocombustíveis. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/politica/noticia/2023-09/projeto-estimula-producao-de-biocombustiveis>.

EMBRAPA. Biocombustíveis no Brasil, o RenovaBio e as mudanças climáticas. <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/46700080/artigo--biocombustiveis-no-brasil-o-renovabio-e-as-mudancas-climaticas>.

Itaipu Binacional. (2023). Projeto Cibiogás: Sustentabilidade e inovação. Itaipu Binacional. <https://www.itaipu.gov.br/pt-br/sustentabilidade/cibiogas>

IPCC. (2021). Climate change 2021: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>

Hoda, N., & Kausar, F. (2020). Biogas: A sustainable alternative to fossil fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 119, 109554. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109554>

Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. Water Science and Technology, 49(5), 19-26. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0492>,

CAPÍTULO 9

NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS FORMADOS PELO HERBICIDA 2,4-D ENCAPSULADO NA ESTRUTURA DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR



<https://doi.org/10.22533/at.ed.531112414109>

Data de aceite: 13/11/2024

João Luiz Martins Mattoso Câmara

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Lavínia Costa Fernandes

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ - IPRJ)

Ana Karoline de Paula Correa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ - IPRJ)

Sabrina Guimarães Sanches

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Bruno Muniz e Souza

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

Cristiane Assumpção Henriques

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto de Química (UERJ - IQ)

Vitor Santos Ramos

Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Instituto de Macromolécula (IMA - UFRJ)

Jhonny Huertas

Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto Politécnico (UERJ-IPRJ)

RESUMO: Nanocompósitos híbridos formados por um componente orgânico e outro inorgânico, são estruturas com potencial uso como Formulações de Liberação Controlada (FLCs). O ácido diclorofenoxyacético (2,4-D), herbicida amplamente utilizado na agricultura, pode ser introduzido na estrutura de um Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) durante a síntese via coprecipitação. A síntese direta do nanocompósito híbrido 2,4-D/ HDL é governada por diversos fatores que influenciam na formação da estrutura e nas suas propriedades físico-químicas. Nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/ HDL foram sintetizados pelo método direto de coprecipitação para verificar a influência da concentração dos sais metálicos de Zn e Al (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), na formação do nanocompósito e nas suas propriedades físico-químicas. A formação do nanocompósito identificado por picos de difração da fase hidrotalcita defasados para ângulos menores, foi favorecida com o aumento da concentração dos sais de Zn e Al (0,75 e 1,50 mol/L). Com o aumento da concentração dos sais de Zn e Al picos mais intensos e definidos do nanocompósito foram encontrados. Os resultados de difração confirmaram que o 2,4-D foi

intruduzido na estrutura lamelar do HDL provocando um aumento no espaçamento basal de 9,5 Å, HDL sem herbicida, para 19,15 Å (concentração de Zn e Al de 0,75 e 1,50 mol/L). Os espectros de infravermelho mostraram bandas características do 2,4-D. Agregados de partículas com formato lenticular e morfologia regular, diferentes às do HDL sem herbicida, foram encontrados em amostras sintetizadas com maiores concentrações de Zn e Al. A decomposição térmica das amostras demonstrou que o 2,4-D inserido na estrutura lamelar do nanocompósito foi eliminado em temperaturas maiores quando comparado com o anion Cl- do HDL sem herbicida. Amostras que formaram o nanocompósito com maior pureza (concentração de Zn e Al de 0,75 e 1,50 mol/L), tiveram uma área específica menor que o HDL sem herbicida. Concluiu-se que a síntese dos nanocompósito com maior pureza foi favorecida usando concentrações dos sais de Zn e Al de 0,75 até 1,50 mol/L e que o 2,4-D inserido no HDL produziu mudanças estruturais, morfológicas e texturais.

PALAVRAS-CHAVE: Concentração Zn e Al. Nanocompósito híbrido. Ácido 2,4-diclorofenoxyacético. Hidróxido duplo lamelar. Síntese direta.

HYBRID NANOCOMPOSITES FORMED BY 2,4-D HERBICIDE ENCAPSULATED IN THE LAMELLAR DOUBLE HYDROXIDE STRUCTURE

ABSTRACT: Hybrid nanocomposites formed by an organic and an inorganic component are structures with potential use as Controlled Release Formulations (CRFs). Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a herbicide widely used in agriculture, can be introduced into the structure of a Layered Double Hydroxide (LDH) during the synthesis via coprecipitation. The direct synthesis of the 2,4-D/LDH hybrid nanocomposite is governed by several factors that influence the formation of the structure and its physicochemical properties. 2,4-D/LDH hybrid nanocomposites were synthesized by the direct coprecipitation method to verify the influence of the concentration of the metallic salts of Zn and Al (0.30, 0.75, and 1.50 mol/L) in the nanocomposite formation and its physicochemical properties. The nanocomposite formation, identified by diffraction peaks of the hydrotalcite phase shifted to smaller angles, was favored by increasing the Zn and Al salts concentration (0.75 and 1.50 mol/L). With increasing concentrations of Zn and Al salts, more intense and defined peaks of the nanocomposite were found. The diffraction results confirmed that 2,4-D was introduced into the LDH lamellar structure, causing an increase in the basal spacing from 9.5 Å, LDH with no herbicide, to 19.15 Å (Zn and Al concentration of 0.75 and 1.50 mol/L). The infrared spectra showed 2,4-D bands characteristic. Aggregates of particles with lenticular shape and regular morphology, different from those of the HDL with no herbicide, were found in samples synthesized at higher concentrations of Zn and Al. Thermal decomposition of the samples demonstrated that the 2,4-D inserted into the lamellar structure of the nanocomposite was eliminated at higher temperatures when compared to the Cl- anion of the HDL with no herbicide. Samples that formed the nanocomposite with higher purity (Zn and Al concentrations of 0.75 and 1.50 mol/L) presented a smaller specific area than the HDL with no herbicide. It was concluded that synthesizing nanocomposites with higher purity was favored using concentrations of Zn and Al salts of 0.75 to 1.50 mol/L and that the 2,4-D inserted into the HDL produced structural, morphological, and textural changes.

KEYWORDS: Zn and Al concentration. Hybrid nanocomposites. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Layered double hydroxide. Direct synthesis.

INTRODUÇÃO

Os herbicidas desempenham um papel crucial no manejo de ervas daninhas e plantas indesejadas nas lavouras, sendo amplamente utilizados na agricultura moderna. Essas substâncias químicas, desenvolvidas com o intuito de otimizar a produção agrícola, têm efeitos diretos sobre a eficiência das colheitas. Estima-se que cerca de 15% da capacidade de produção agrícola global seja perdida devido ao impacto das ervas daninhas (Sopeña, Maqueda e Morillo, 2009). Nesse contexto, os herbicidas têm se consolidado como agentes essenciais no controle de infestação vegetal. Entre os agroquímicos, os herbicidas representam quase 50% dos produtos utilizados mundialmente (Singh *et al.*, 2020). Dentre esses, o ácido 2,4-diclorofenoxyacético(2,4-D), destaca-se como sendo um dos herbicidas mais utilizados na agricultura, sendo aplicado para o controle de ervas daninhas de folhas largas (Cai *et al.*, 2023; Nadiminti *et al.*, 2016).

O 2,4-D apresenta características que fazem dele um agente eficaz no controle de plantas indesejadas, mas também levantam preocupações ambientais e de saúde pública. Classificado como um desregulador endócrino, o 2,4-D é considerado mutagênico e possivelmente carcinogênico, o que exige medidas rigorosas para seu manuseio e aplicação (Yang *et al.*, 2013). Sua alta solubilidade em água o torna particularmente suscetível à lixiviação, resultando em frequentes detecções em corpos hídricos naturais, o que levanta sérias preocupações ambientais (González *et al.*, 2012; Phuong *et al.*, 2017). As principais vias de aplicação do 2,4-D, geralmente através de pulverização líquida, resultam em uma série de problemas, incluindo a contaminação de fontes de água e a dispersão não controlada pelo vento, com quase metade do produto perdido durante sua aplicação (Góngora-Echeverría *et al.*, 2019; Hosseini e Toosi, 2019). Tal dispersão inadequada demanda o uso de maiores quantidades de herbicida para se obter a eficácia desejada, resultando em efeitos adversos tanto para a lavoura quanto para a fauna e flora locais (Singh *et al.*, 2020).

Diante desses desafios, surge a necessidade de desenvolver novas tecnologias e metodologias que permitam a liberação controlada do 2,4-D, minimizando assim seus impactos negativos. Uma abordagem promissora para superar essas limitações está na formulação de Liberação Controlada (FLCs), na qual o herbicida é encapsulado dentro de uma matriz hospedeira que libera o composto de maneira gradual e controlada (Hashim *et al.*, 2017). Este tipo de formulação visa tanto a redução das quantidades necessárias do herbicida quanto a mitigação de seus impactos ambientais, controlando sua dispersão no solo e na água.

Dentre as diferentes estruturas hospedeiras que têm sido estudadas, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como hidrotalcitas, têm atraído significativa atenção. Essas substâncias possuem uma estrutura lamelar constituída por camadas alternadas de cátions divalentes e trivalentes, intercaladas com ânions hidratados (Bukhtiyarova, 2019). Essas características estruturais conferem aos HDLs propriedades únicas, como elevada área superficial, estabilidade térmica e química, além de uma notável capacidade de troca aniónica, o que as torna promissoras para a formação de nanocompósitos (Hashim *et al.*, 2017).

Os nanocompósitos híbridos do tipo 2,4-D/HDL, formados pela incorporação do 2,4-D em estruturas de HDL, destacam-se pela sua capacidade de promover a liberação controlada do herbicida. A utilização de HDLs como matriz hospedeira para herbicidas tem sido investigada em diversos estudos. Existem trabalhos que têm explorado o potencial dos HDLs para a liberação controlada do 4-diclorofenoxy acetato (Bashi *et al.*, 2016), 3,4-diclorofenoxy acetato (Sarijo, Ghazali e Hussein, 2015) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxy butírico (Sarijo *et al.*, 2015). Esses nanocompósitos visam otimizar a eficiência do herbicida, prolongando sua ação ao longo do tempo e minimizando os riscos ambientais associados à sua aplicação.

A síntese desses nanocompósitos pode ser realizada pelo método direto de coprecipitação onde sais de zinco e alumínio são misturadas com o NaOH e o 2,4-D, que se incorpora na matriz lamelar dos HDLs (Lakraimi *et al.*, 2000). Contudo há poucos trabalhos que estudam a influência das variáveis de síntese dos nanocompósitos híbridos como; pH, temperatura, tempo de envelhecimento, concentração do herbicida, razão Zn/Al ou concentração dos sais de Zn e Al, nas propriedades físico-químicas dos nanocompósitos. Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da concentração dos sais de Zn e Al (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), na formação do nanocompósito híbrido e nas suas propriedades físico-químicas.

METODOLOGIA

Síntese das amostras

As amostras foram preparadas a partir de duas soluções, uma solução contendo os sais de cloreto de Zn e Al com razão molar Zn/Al de 2, em três diferentes concentrações (0,30; 0,75 e 1,50 mol/L), e a segunda solução de NaOH (2,0 mol/L). Estas duas soluções foram adicionadas simultaneamente por gotejamento dentro de um bêquer contendo 0,01 mol de 2,4-D diluído em 200 mL de água destilada sob agitação constante mantendo o pH da mistura em aproximadamente 9,0 a uma temperatura de 70 °C sob intensa agitação. A taxa de adição dos reagentes foi de 1,66 ml/min, aproximadamente. Após o gotejamento a suspensão foi envelhecida por 18 h a 70 °C. O sólido formado foi lavado com aproximadamente 600 ml de água destilada aquecida a 50 °C. As amostras foram secas em uma estufa durante 24 h a uma temperatura de 80 °C. As amostras foram codificadas como: 2,4-D/HDL-A, 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C, onde os sufixos A, B e C correspondem a concentração total dos sais metálicos de Zn e Al de 0,30; 0,75 e 1,50 mol/L, respectivamente.

Para fins comparativos foi sintetizada uma amostra de HDL sem herbicida a partir da mistura de duas soluções, uma contendo os sais dos metais Zn e Al (0,75 mol/L) e outra contendo NaOH (2,0 mol/L) seguindo as mesmas condições de preparado citadas anteriormente.

CARACTERIZAÇÕES

As amostras foram caracterizadas por Difração de raios-x (DRX) em um difratômetro da Panalytical Empyrean X-Ray Diffractometer com radiação CuKa (45 kV e 40 mA), taxa de escaneamento de 0,0131° por passo e uma faixa angular de 2° a 70°. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram obtidos na região de número de onda entre 4000-400 cm⁻¹, a partir da média de 60 aquisições e com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando o equipamento Perkin Elmer modelo Frontier. A análise morfológica obtida por imagens de microscopia eletrônica de varredura foi feita num Microscópio de alta resolução MEV-FEG modelo JSM-7100F da JEOL. A análise termogravimétrica (ATG) das amostras foi realizada em um equipamento TA instruments SDT Q600 TGA. A faixa de aquecimento variou desde a temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N₂. As medidas de área superficial e volume de poro foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020M. Antes de cada análise, uma quantidade de aproximadamente 60 mg de cada amostra foi aquecida à 80 °C sob vácuo durante 24 h para a remoção de impurezas na superfície das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta aos resultados de DRX das amostras sintetizadas com o 2,4-D pelo método direto e de uma amostra de HDL sintetizada sem o 2,4-D. A amostra de HDL sem herbicida apresentou picos característicos dos planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) e (113), de acordo com a ficha cristalográfica ICCD nº. 01-089-5434 da fase hidrotalcita. Na amostra 2,4-D/HDL-A foram encontrados picos característicos do HDL sem herbicida (○), porém com pouca intensidade. Também foram observados picos característicos da fase ZnO (●) de acordo com a ficha cristalográfica ICCD n. 01-079-0206 do óxido de zinco correspondentes aos planos (100), (002) e (101). Os picos identificadas pelo símbolo (▼) foram atribuídos ao nanocompósito híbrido representando à fase hidrotalcita com os picos dos planos (003), (006) e (009) defasados para ângulos menores.

As amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentaram picos intensos e finos em ângulos menores (▼) que foram atribuídos à fase hidrotalcita. Os três primeiros picos corresponderiam aos planos (003), (006) e (009). A defasagem destes picos para ângulos menores foi atribuída a introdução das moléculas do 2,4-D na intercamada, ou seja, entre as camadas de brucita do HDL (Hussein *et al.*, 2005).

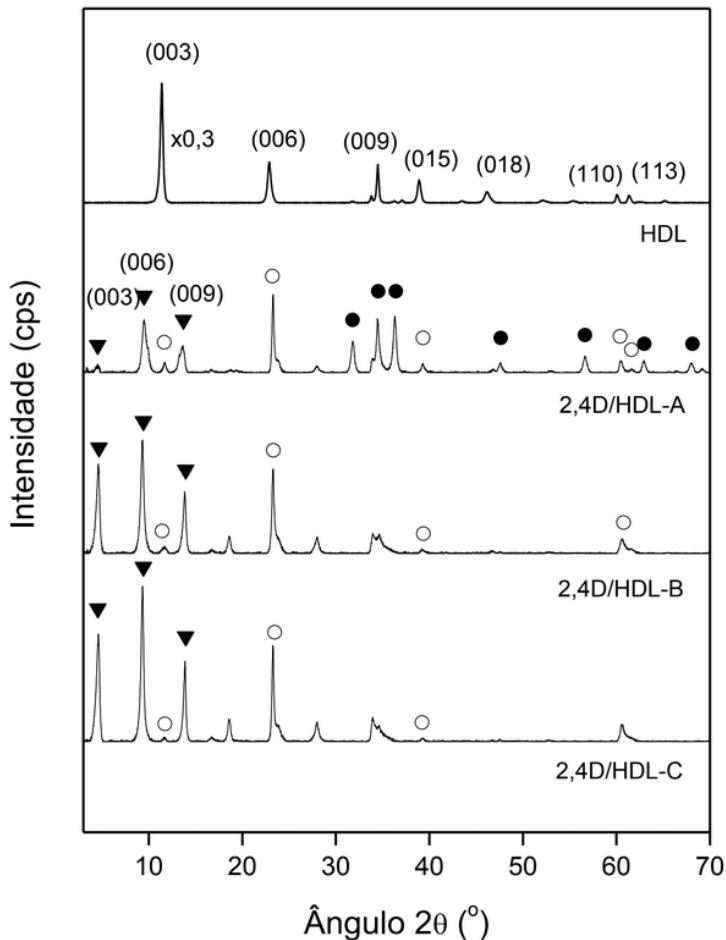


Figura 1. Resultados de DRX das amostras de nanocompósitos híbridos 2,4-D/HDL sintetizadas com diferente concentração dos sais de Zn e Al e do HDL sem herbicida.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As análises de DRX mostraram que a formação do nanocompósito híbrido foi favorecida com o aumento da concentração dos sais metálicos de Zn e Al. Esta estrutura apresenta um aumento do espaçamento basal representado pelo plano (003), e é considerado um nanocompósito híbrido pois apresenta uma estrutura inorgânica devido às camadas de brucita intercaladas entre moléculas orgânicas do 2,4-D como contra-íons.

Os resultados da análise estrutural das amostras apresentados na Tabela 1, mostraram que os valores do espaçamento basal $d_{(003)}$, apresentaram valores maiores comparados com a amostra de HDL sem herbicida. Não houve diferenças importantes no valor do espaçamento basal entre as amostras dos nanocompósitos. Também pode ser observado que os parâmetros de rede 'a' e 'b' foram muito semelhantes aos do HDL sem herbicida. No entanto, o parâmetro de rede 'c' mostrou um aumento importante nas amostras de nanocompósito.

Este resultado demonstra que as moléculas de 2,4-D foram intercaladas entre as camadas de brucita do HDL, conforme registrado na literatura (Hussein *et al.*, 2009, 2005). A partir dos resultados encontrados nos valores do parâmetro de rede ‘c’, mostrados na Tabela 1, confirma-se que a expansão mostra uma orientação espacial específica característica dos ânions maiores de 2,4-D na intercamada de LDH (Bashi *et al.*, 2013; Phuong *et al.*, 2017). O aumento observado no valor do espaçamento basal foi devido ao aumento na espessura da intercamada que pode ser atribuído a um arranjo específico de moléculas de herbicida na região da intercamada LDH.

Amostra	Espaçamento basal, $d_{(003)}$ (Å)	Parâmetro de rede (Å)			Distância da intercamada (Å)
		a	b	c	
2,4-D/HDL-A	19,57	3,05	3,05	57,67	14,77
2,4-D/HDL-B	19,15	3,05	3,05	57,50	14,35
2,4-D/HDL-C	19,15	3,06	3,06	61,96	14,35
HDL	9,5	3,08	3,08	23,27	2,96

Tabela 1. Resultados das características estruturais das amostras.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Também pode se destacar que os valores da distância da intercamada nos nanocompósitos híbridos foram maiores que o tamanho da molécula de 2,4-D que é de 8,9 Å na posição vertical (Pavlovic *et al.*, 2005). Pode-se atribuir este resultado ao fato da intercamada estar formada por duas camadas de moléculas de 2,4-D empilhadas com um arranjo específico como mostrado na Figura 2.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de nanocompósito e do HDL sem herbicida. O HDL puro apresentou uma banda característica em torno de 3390 cm⁻¹ atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H em moléculas de água ou grupos hidroxila (OH) (Paiva *et al.*, 2008). A banda característica próxima a 1360 cm⁻¹ corresponde ao modo de deformação da água interlamelar. A distorção do Cl⁻ na intercamada e a ligação Zn-Al-Cl é refletida nos espectros de IR em 1215 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹, respectivamente (Mahjoubi *et al.*, 2017). As bandas entre 650 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações da ligação Al-OH e Zn-Al-OH, respectivamente HDL (Meng *et al.*, 2005; Shabanian *et al.*, 2020).

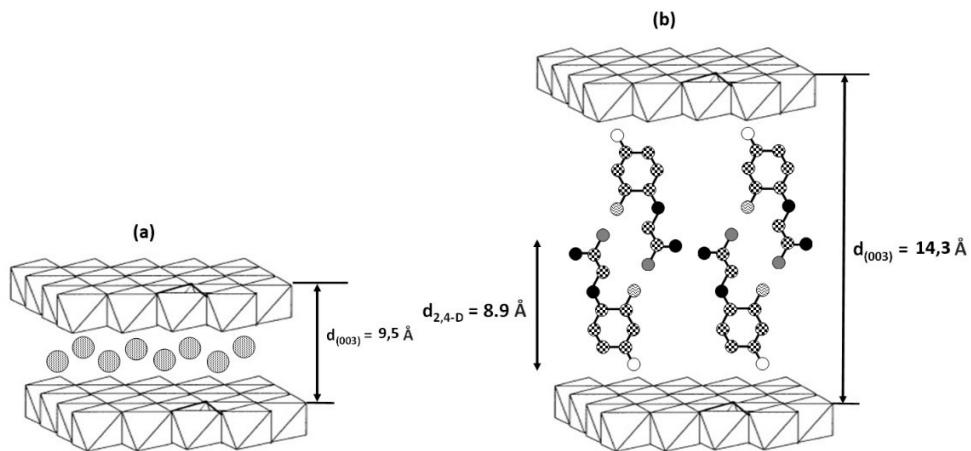


Figura 2. Esquema do (a) HDL sem herbicida com a intercamada formada por ânions de Cl⁻ e (b) nanocompósito formado por duas camadas de 2,4-D empilhadas na intercamada.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A banda observada em 1614 cm⁻¹ corresponde ao íon carboxilato. As bandas encontradas em 1484 cm⁻¹ e 1427 cm⁻¹ foram atribuídas às vibrações da ligação C=C do anel aromático 2,4-D, enquanto as bandas em 1285 cm⁻¹ e 1065 cm⁻¹ são as vibrações antisimétricas e simétricas de C—O—C, respectivamente. Uma banda em 866 cm⁻¹ corresponde à vibração C—Cl, enquanto a vibração de deformação C—H do grupo benzeno fora do plano apareceu em 750 cm⁻¹ e 804 cm⁻¹ (Cardoso *et al.*, 2006; Lakraimi *et al.*, 2000).

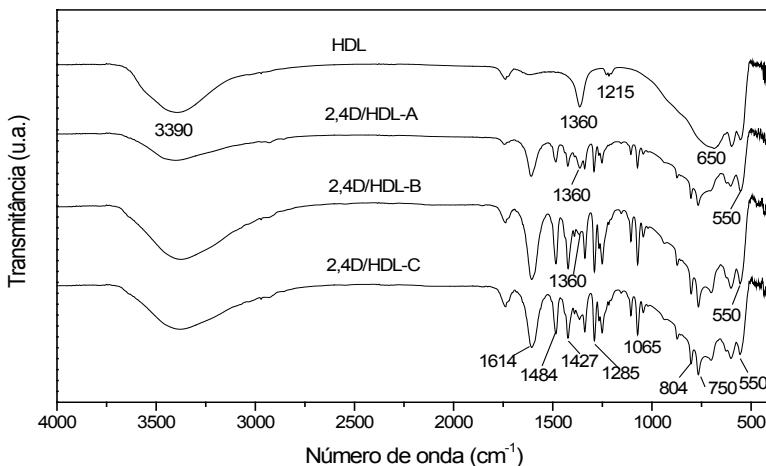


Figura 3. Espectros de infravermelho das amostras.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A imagem de microscopia do HDL sem herbicida apresentou uma partícula com formato hexagonal característica do HDL no meio de um agregado de partículas com formatos e tamanhos diversos, Figura 4(a). A imagem da amostra 2,4-D/HDL-A mostrou um agregado de partículas de tamanhos diversos com formatos irregulares, Figura 4(b). Algumas partículas apresentaram formato lamelar, outras partículas muito menores foram encontradas com formato arredondado que seriam as partículas da fase ZnO, como encontrado nos resultados de DRX. Estes resultados foram atribuídos à baixa concentração dos sais de Zn e Al como reportado na literatura (Carofiglio *et al.*, 2020).

As imagens das amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C, Figura 4(c-d), apresentaram agregados de partículas menores que as do HDL sem herbicida. Estes agregados de partículas apresentaram morfologias similares com formato tipo lenticula com espessura fina, menor que 100 nm. Estes resultados foram coerentes com os encontrados na difração de raios-X, as amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentaram mais picos da fase hidrotalcita modificada pela inserção do 2,4-D na estrutura. No entanto, a amostra 2,4-D/HDL-B, apresentou picos de pelo menos três fases presentes (nanocompósito, hidrotalcita e ZnO). Estes agregados apresentaram a presença de mesoporos nos espaços entre as partículas (Mishra *et al.*, 2018).

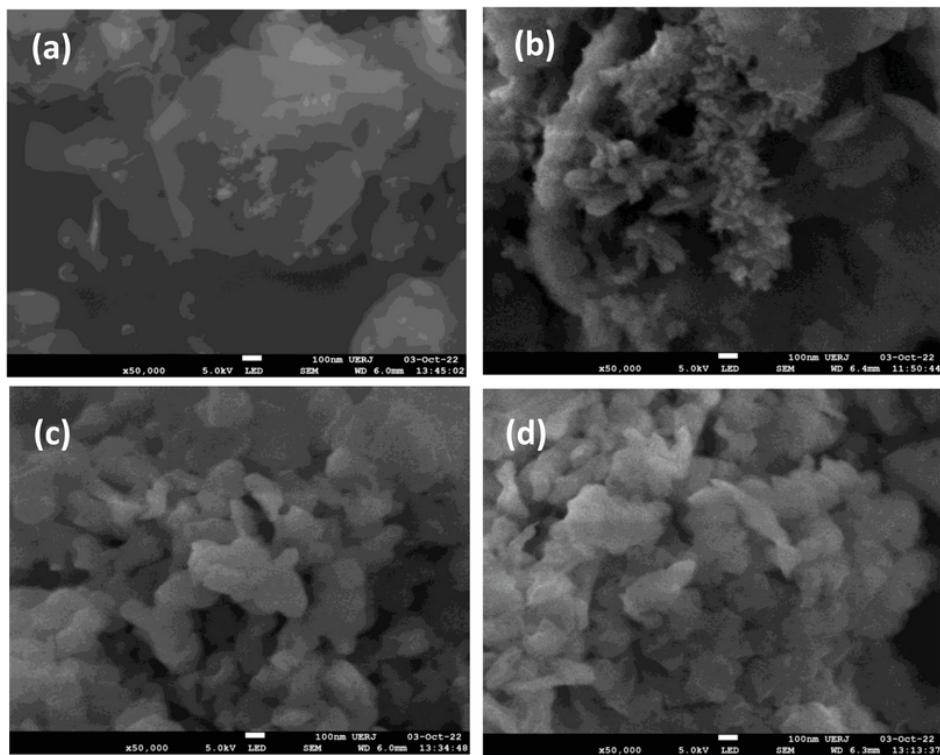


Figura 4. Micrografias das amostras: (a) HDL, (b) 2,4-D/HDL-A, (c) 2,4-D/HDL-B e (d) 2,4-D/HDL-C.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A análise termogravimétrica da amostra de HDL sem herbicida, Figura 5(a), mostrou até 400 °C três etapas de perda de peso bem definidas. Duas perdas muito semelhantes em 150 °C e 180 °C que podem ser atribuídas à água estrutural. Entre 200 °C e 320 °C uma perda de massa de aproximadamente 12% corresponderia à eliminação dos contraíons Cl- da intercamada. Nos nanocompósito os perfis de decomposição apresentaram algumas mudanças. Na amostra 2,4-D/HDL-A entre 50 °C e 280 °C foi observada uma perda de massa em várias etapas que corresponderia à H2O superficial, intrapartícula e estrutural. Isto é devido à presença de no mínimo três fases cristalinas presentes na amostra, Figura 5(b). A eliminação dos ânions na intercamada foi encontrada em temperaturas maiores na faixa de 280 °C e 500 °C. As amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C apresentam regiões bem definidas de perda de massa. Na faixa de 25 °C a 180 °C a perda foi de, aproximadamente, 12,5%, que corresponde à uma perda de água presente no interior da amostra. A segunda região de perda de massa ocorreu na faixa de temperatura de 180 °C a 250 °C, com perda de massa de 7,5% correspondente à eliminação das moléculas de H2O estrutural (Gabbott, 2008). Na faixa de 250 °C a 500 °C, houve uma perda de massa de 30%, correspondente à decomposição do 2,4-D presente na interlamela do nanocompósito (Mahjoubi *et al.*, 2017). Os resultados termogravimétricos indicam que o processo de perda de ânion interlamelar ocorreu em temperaturas maiores que a do HDL sem herbicida.

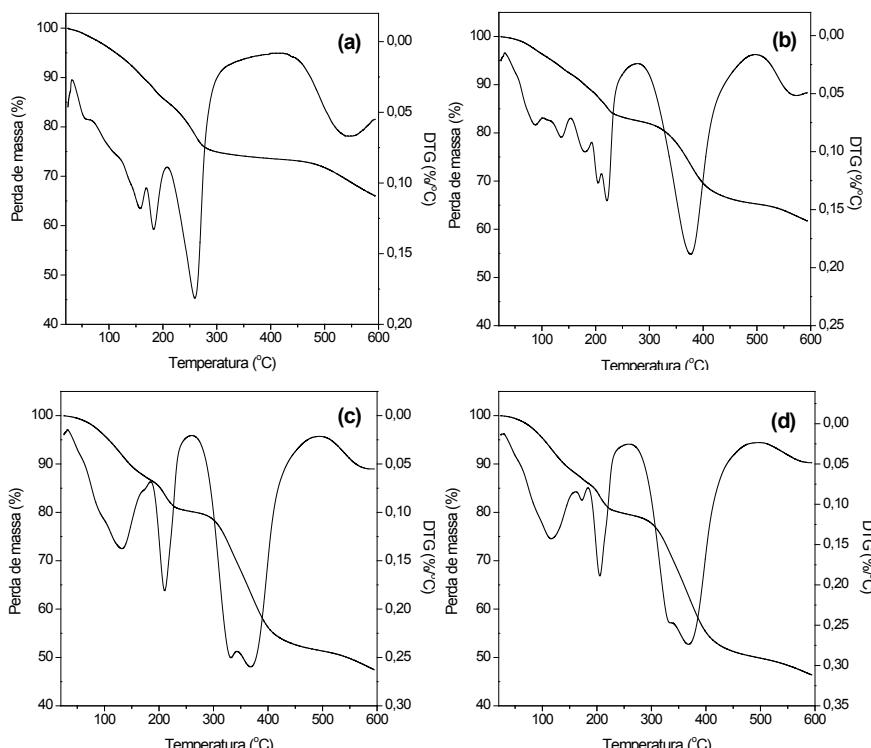


Figura 5. Resultados da análise termogravimétrica: (a) HDL, (b) 2,4D/HDL-A, (c) 2,4D/HDL-B e (d) 2,4D/HDL-C.

Fonte: Elaborado pelos autores.

O resultado da área superficial específica e do volume de poros das amostras é mostrado na Tabela 2. A área encontrada no HDL sem herbicida foi maior que nas amostras de nanocompósito. Quando introduzido o 2,4-D na síntese, as amostras apresentaram uma diminuição na área. Essa diminuição não foi pronunciada na amostra 2,4-D/HDL-A devido à mistura de fases presentes, principalmente à presença de partículas de ZnO que são muito menores como observado na microscopia. No entanto, a queda na área foi evidente nas amostras 2,4-D/HDL-B e 2,4-D/HDL-C onde o aumento da concentração dos sais de Zn e Al durante a síntese, favoreceu a formação do nanocompósito com maior pureza.

Amostra	Área superficial (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)
2,4-D/HDL-A	23,9	0,19
2,4-D/HDL-B	13,9	0,10
2,4-D/HDL-C	16,4	0,08
HDL	28,8	0,14

Tabela 2. Área superficial específica e Volume de poros.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As isotermas de fisisorção das amostras de nanocompósito são apresentadas na Figura 6. As isotermas das amostras sintetizadas com o 2,4-D foram do tipo II, segundo a classificação da IUPAC, e são características de materiais não-porosos ou mesoporosos (Sing *et al.*, 1985). O HDL sem herbicida apresentou um baixo volume de N_2 adsorvido ao longo da maior parte da faixa de pressão relativa, aumentando pronunciadamente a partir de, aproximadamente, p/p^0 igual a 0,8.

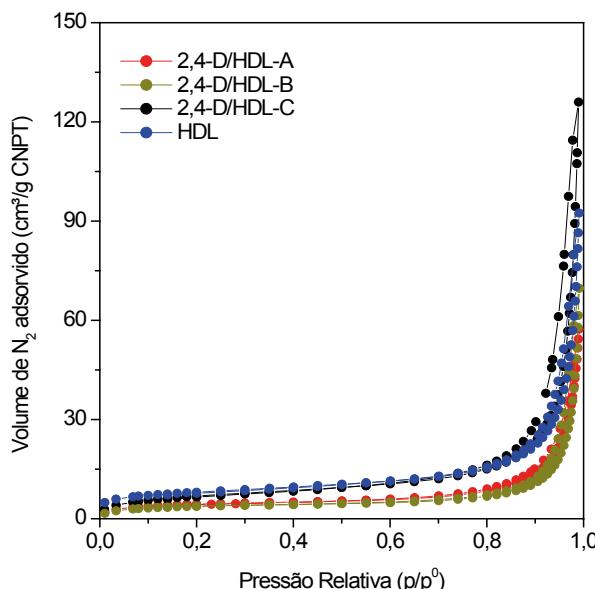


Figura 6. Isoterma de fisisorção de N_2 .

Fonte: Elaborado pelos autores.

CONCLUSÃO

Conclui-se a partir deste trabalho que é possível sintetizar pelo método direto nanocompósitos híbridos baseados no herbicida 2,4-D como molécula hóspede, dentro da estrutura de um HDL que age como estrutura hospedeira como confirmado pelos resultados de DRX e infravermelho. A concentração dos sais de Zn e Al durante a síntese influenciou na formação e pureza do nanocompósito 2,4-D/HDL. A introdução do 2,4-D na estrutura do HDL formando uma estrutura cristalina lamelar foi mais eficiente em concentrações dos sais de Zn e Al acima de 0,75 mol/L. As moléculas do 2,4-D foram introduzidas na intercamada do HDL num arranjo bicamada produzindo um aumento no espaçamento basal e mudanças morfológicas e texturais

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ pelo suporte econômico (E_26/211.846/2021), ao Laboratório de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas análises de DRX, ao Laboratório Multusuário de Nanofabricação e Caracterização de Materiais da UERJ (NANOFAB) pelas análises das amostras no MEV, ao Laboratório Multusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE), do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense. Finalmente os autores também agradecem à Profa. Fátima Zotin pelas análises de TGA.

REFERÊNCIAS

BASHI, A. M. *et al.* Simultaneous intercalation and release of 2,4-dichloro- and 4-chloro-phenoxy acetates into Zn/Al layered double hydroxide. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1457–S1463, 2016.

BASHI, A. M.; HUSSEIN, M. Z.; ZAINAL, Z.; TICHIT, D. Synthesis and controlled release properties of 2,4-dichlorophenoxy acetate-zinc layered hydroxide nanohybrid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 19–24, 2013.

BIN HUSSEIN, M. Z. *et al.* Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, n. 8, p. 956–962, 2005.

BUKHTIYAROVA, M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 494–506, 2019.

CAI, Y. *et al.* Complete mineralization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a reduction and oxidation Synergistic Platform (ROSP). **Chemical Engineering Journal**, v. 472, p. 144988, 2023.

CARDOSO, L. P. *et al.* Layered double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 5968–5975, 2006.

CAROFIGLIO, M. *et al.* Doped Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Potential Use in Nanomedicine. **Applied Sciences 2020, Vol. 10, Page 5194**, v. 10, n. 15, p. 5194, 2020.

GABBOTT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. **Principles and Applications of Thermal Analysis**, p. 1–388, 2008.

GÓNGORA-ECHEVERRÍA, V. R. *et al.* Dissipation and Adsorption of 2,4-D, Atrazine, Diazinon, and Glyphosate in an Agricultural Soil from Yucatan State, Mexico. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 6, 2019.

GONZÁLEZ, A. J. *et al.* Degradation and detoxification of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by an indigenous *Delftia* sp. strain in batch and continuous systems. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 66, n. 1, p. 8–13, 2012.

HASHIM, N. *et al.* Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review. **Materials Research Innovations**, v. 21, n. 3, p. 129–145, 2017.

HOSSEINI, N.; TOOSI, M. R. Removal of 2,4-D, glyphosate, trifluralin, and butachlor herbicides from water by polysulfone membranes mixed by graphene oxide/TiO₂ nanocomposite: Study of filtration and batch adsorption. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 247–258, 2019.

HUSSEIN, M. Z.; JAAFAR, A. M.; YAHAYA, A. H.; ZAINAL, Z. The effect of single, binary and ternary anions of chloride, carbonate and phosphate on the release of 2,4-dichlorophenoxyacetate intercalated into the Zn-Al-layered double hydroxide nanohybrid. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 11, p. 1351–1357, 2009.

LAKRAIMI, M. *et al.* Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4- dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 1007–1011, 2000.

MAHJOUBI, F. Z. *et al.* Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017.

MENG, J. *et al.* Novel layered pesticide slow/controlled release materials - Supramolecular structure and slow release property of glyphosate intercalated layered double hydroxides. **Chinese Science Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 745–751, 2005.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials **Applied Clay Science** v. 153, p. 172–186, 2018.

NADIMINTI, P. P. *et al.* Nanostructured liquidcrystalline particleassisteddeliveryof 2,4-dichlorophenoxyacetic acid to weeds, crops and model plants. **Crop Protection**, v. 82, p. 17–29, 2016.

PAIVA, L. D. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4^a ed. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125–133, 2005.

PHUONG, N. T. K. *et al.* Herbicide/Zn-Al-layered double hydroxide hybrid composite: synthesis and slow/controlled release properties. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 19386–19392, 2017.

SARIJO, S. H.; GHAZALI, S. A. I. S. M.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis of dual herbicides-intercalated hydrotalcite-like nanohybrid compound with simultaneous controlled release property. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 473–480, 2015.

SARIJO, S. H. *et al.* Intercalation, Physicochemical and Controlled Release Studies of Organic-inorganic -Herbicide (2, 4, 5 Trichlorophenoxy Butyric Acid) Nanohybrid into Hydrotalcite-like Compounds. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 345–354, 2015.

SHABANIAN, M.; HAJIBEYGI, M.; RAEISI, A. FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. **Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites**. p. 77–101, 2020.

SINGH, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, S. *et al.* Herbicides and Plant Growth Regulators: Current Developments and Future Challenges. **Natural Bioactive Products in Sustainable Agriculture**. p. 67–81, 2020.

SOPEÑA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. **Ciencia e Investigación agraria**, v. 36, n. 1, 2009.

YANG, W. *et al.* Molecularly imprinted polymers coated on multi-walled carbon nanotubes through a simple indirect method for the determination of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid in environmental water. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 692–699, 2013.

CAPÍTULO 10

APLICAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES EM PROCESSOS ADSORTIVOS DE FENOL EM MEIO AQUOSO: UMA REVISÃO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.5311124141010>

Data de aceite: 26/11/2024

Laís Simões de Moura Aires

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis,
Brasil

Renato Rosseto

Universidade Estadual de Goiás, Anápolis,
Brasil

RESUMO: Este estudo investigou o uso de hidróxidos duplos lamelares (HDL) na adsorção de compostos fenólicos em soluções aquosas, analisando tendências, mecanismos e parâmetros experimentais a partir de artigos científicos pesquisados na base de dados da Plataforma de Periódicos Capes. O HDL MgAl foi o mais utilizado, seguido por ZnAl, sendo que versões modificadas desses materiais demonstraram capacidades adsorptivas significativamente superiores em relação às não modificadas. Os estudos destacaram que o processo adsorptivo HDL – fenol é, geralmente, endotérmico, com melhores desempenhos observados em faixas de pH moderado (6 a 9) e temperaturas entre 20 a 60°C. No entanto, a falta de padronização em parâmetros como massa de adsorvente, concentração do fenol e volume de solução limita a comparação direta entre os resultados já publicados.

PALAVRAS-CHAVE: argilas aniónicas; remoção de poluentes; química ambiental.

INTRODUÇÃO

A disposição adequada dos efluentes industriais é um grande desafio, especialmente quando esses efluentes contêm compostos tóxicos que, ao serem descartados inadequadamente, resultam na contaminação das águas. Como consequência, o desenvolvimento e a otimização de processos para a remoção desses contaminantes do meio aquoso têm despertado crescente interesse na comunidade científica (ZHANG e colaboradores, 2022).

Os fenóis são produtos de diversos processos industriais, como a fabricação de plásticos, pesticidas (GHOSH; BHATTACHARYA, 2017), corantes e medicamentos (LI; LIU; YANG, 2018) e por isso são comumente encontrados em efluentes.

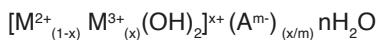
Esses compostos são classificados como perigosos devido à sua resistência à degradação microbíologica, o que lhes permite persistir no meio ambiente por longos períodos (CHEN e colaboradores, 2009). Em humanos, os fenóis podem ser absorvidos através da pele, do trato gastrointestinal ou por inalação, causando diversos problemas de saúde (MATUS e colaboradores, 2016).

As metodologias empregadas no tratamento desses efluentes variam conforme a concentração dos contaminantes e incluem processos físicos, biológicos, químicos e físico-químicos (FREITAS, 2017). Inúmeros métodos de tratamento de efluentes são conhecidos, como é o caso dos processos oxidativos avançados (BRITO; SILVA, 2012) e a adsorção (KAMEDA; UCHIYAMA; YOSHIOKA, 2015).

A adsorção é uma técnica eficaz, vantajosa e de simples operação para remoção de contaminantes presentes em meio aquoso (NAIME FILHO, 2009). Diversos materiais são conhecidos por sua eficiência como adsorvente, como carvão ativado (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009) e hidróxidos duplos lamelares (HDL) (COCHETI e colaboradores, 2022).

Os HDL são compostos inorgânicos com uma estrutura baseada no empilhamento de camadas positivamente carregadas contendo ânions e moléculas de água em seu domínio interlamelar. Esses compostos, comumente chamados de “argilas anionicas” ou “compostos do tipo hidrotalcita”, apresentam uma textura de pó fino semelhante ao talco (CREPALDI; VALIM, 1998)

Esses compostos apresentam a fórmula geral:



sendo M^{2+} a representação do cátion metálico divalente, M^{3+} um cátion metálico trivalente; X é a razão entre o cátion trivalente e a soma dos cátions divalente e trivalente; A^{m-} representa o ânion com carga m^- intercalado e n é o número de mol de água (CREPALDI; VALIM, 1998).

Uma característica notável dos HDL é a sua capacidade de realizar troca iônica, incorporando moléculas negativamente carregadas em sua região interlamelar para neutralizar as cargas positivas de suas lamelas (FONTES, 2016). Tal característica faz dos HDL compostos adsorventes promissores em várias áreas de pesquisa, especialmente na remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais (VIEIRA, 2009; SANTOS, 2016; FREITAS, 2017).

Desta forma, o presente trabalho objetivou produzir uma revisão bibliográfica abordando a compreensão de termos importantes a respeito da atuação dos HDL na adsorção de fenóis em meio aquoso, buscando, além disso, compreender e fornecer *insights* importantes sobre os fatores que influenciam o desempenho adsorptivo, como a modificação química do HDL e as condições experimentais. Espera-se também que a análise e apresentação dos dados obtidos possa contribuir para o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis e economicamente viáveis no tratamento de efluentes industriais contendo fenóis.

DESENVOLVIMENTO

Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) consistem em camadas de cátions metálicos empilhadas, com ânions e moléculas de água intercalados em seu domínio interlamelar, conferindo-lhes uma estrutura altamente porosa e funcional (Figura 1) (CREPALDI; VALIM, 1998).

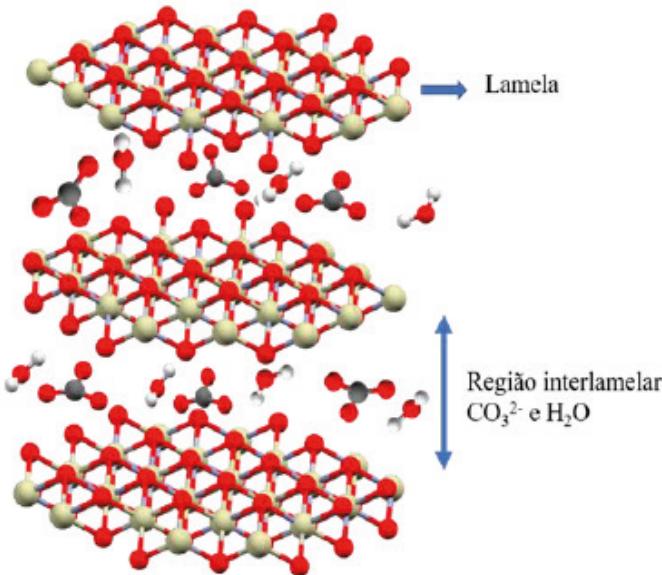


Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos HDL do tipo hidrotalcita.

Fonte: LEMES; RAMOS; ROSSETTO, 2021.

Essa organização permite a formação de uma matriz acessível para adsorção de contaminantes, com alta área superficial e versatilidade química, características essenciais para aplicações em catálise, adsorção e liberação controlada de substâncias (RIVES, 2001; WANG e colaboradores, 2018).

As camadas metálicas são compostas por cátions divalentes (como Mg^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) e trivalentes (como Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}), coordenados por íons hidroxila (OH^-) em uma rede octaédrica. Ânions como carbonatos, nitratos e cloreto equilibram a carga positiva das camadas, enquanto as moléculas de água intercaladas contribuem para a estabilidade estrutural e facilitam a troca iônica (MIYATA, 1983; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os métodos de síntese, como co-precipitação, síntese hidrotérmica e método sol-gel, desempenham papel crucial na modulação das propriedades dos HDL. A co-precipitação é amplamente usada pela simplicidade e custo reduzido, embora possa apresentar limitações no controle preciso da estrutura cristalina (RIVES, 2001).

Por outro lado, a síntese hidrotérmica oferece alta cristalinidade e uniformidade, enquanto o método sol-gel é ideal para composições específicas, apesar de seu custo mais elevado e complexidade (KHAN; O'HARE, 2002; KAMELIYA e colaboradores, 2023).

A aplicação em larga escala de HDL ainda enfrenta desafios, especialmente no escalonamento de métodos mais avançados, como o sol-gel e o hidrotérmico. Alternativas como reatores de fluxo contínuo e processos de síntese automatizados têm potencial para superar essas barreiras, aumentando a eficiência e reduzindo custos (EVANS; SLADE, 2006; KUMAR e colaboradores, 2016).

Além disso, a regeneração e a reutilização dos HDL após a adsorção são questões importantes para garantir sua viabilidade econômica e ambiental. Estudos demonstram que esses materiais são eficazes na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente devido à sua capacidade de troca iônica e à formação de complexos de superfície (WANG e colaboradores, 2018).

Por apresentarem estabilidade térmica, resistência a condições químicas adversas e versatilidade estrutural, os HDL têm se destacado em aplicações ambientais e industriais, com perspectivas promissoras para avanços tecnológicos na remoção de contaminantes e na proteção ambiental (KHAN; O'HARE, 2002; KUMAR e colaboradores, 2016).

Novas abordagens no campo da adsorção com HDL

Diversos estudos têm demonstrado a eficácia dos HDL na remoção de contaminantes presentes na água. Por exemplo, Khan, Hassan, Jhung (2011) mostraram que HDL intercalados com dodecilbenzenossulfonato (DBS) apresentaram alta capacidade de adsorção para fenol e derivados. Desta forma, os autores verificaram que modificações na superfície dos HDL, como a intercalação de agentes quelantes ou moléculas orgânicas, aumentam a sua seletividade e capacidade de adsorção.

A capacidade de adsorção (q_t) é um parâmetro importante nos trabalhos de adsorção de contaminantes. Ela pode ser calculada a partir da Equação 1:

$$q_t = ((C_0 - C) * V) / m \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial da solução do contaminante (mg L^{-1}), C é a concentração do contaminante (mg L^{-1}) em determinado tempo de cinética, q_t é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) em determinado tempo, V o volume da solução aquosa (L) e m (g) é a massa do material (ELMOUBARKI e colaboradores, 2017).

A funcionalização do HDL também foi estudada por Cocheci e colaboradores (2022) cuja incorporação do HDL MgAl em líquido iônico mostrou melhorias significativas na performance adsorvente de Pd presente em meio aquoso. Inicialmente, o HDL MgAl apresentou uma capacidade de adsorção (q_t) igual a $142,9 \text{ mg.g}^{-1}$. Após a funcionalização via sonicação, a q_t aumentou para $227,3 \text{ mg.g}^{-1}$ e na funcionalização via co-síntese, esse valor alcançou $277,8 \text{ mg.g}^{-1}$.

Goh, Lim, Dong (2008) verificaram a melhoria na adsorção de compostos orgânicos após a intercalação de moléculas surfactantes e ácidos carboxílicos devido ao aumento da área superficial e da hidrofobicidade do HDL. Já Kameda, Takeuchi, Yoshioka (2012) mostraram que a intercalação de ftalocianina de cobre nos HDL aumentou a capacidade de adsorção de metais tóxicos.

A incorporação de metais de transição, como cobalto, níquel e cobre, na estrutura dos HDL pode melhorar a capacidade de adsorção de contaminantes específicos. Estudos demonstram que HDL dopados com cobalto têm uma capacidade de adsorção aumentada para íons de fosfato em comparação com HDL não dopados (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

Alagha e colaboradores (2020) investigaram a eficiência dos HDL na remoção de íons nitrato e fosfato de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o HDL MgFe modificado com carvão ativado de lodo apresentaram uma capacidade de adsorção promissora devido à formação de mais ligações de hidrogênio e interações do tipo π-π.

Portanto, os HDL costumam ser calcinados ou funcionalizados com diferentes grupos químicos ou metais para aumentar sua seletividade e capacidade de adsorção. Por outro lado, a modificação da composição dos cátions metálicos e dos ânions intercalados pode ajustar as propriedades dos HDL para aplicações específicas (RIVES, 2001).

O estudo da modificação da composição dos cátions é promissor e apresenta campo para ser realizado. Velazquez-Herrera e colaboradores (2022) verificaram a atuação dos HDL MgAl, ZnAl e ZnMgAl frente à adsorção de contaminantes aromáticos. Os resultados mostraram que os fatores mais importantes no processo de adsorção foram a composição química dos materiais, que determinaram a interação sólido-adsorbato (determinada pelo metal zinco) e pela estrutura do material.

Fenol

Dentre os exemplos de poluentes orgânicos pode-se citar os derivados fenólicos. Eles apresentam desafios ambientais, pois são altamente tóxicos para organismos aquáticos, causando efeitos adversos na reprodução e crescimento de peixes e invertebrados (CAO; LI; ZHANG, 2020).

O fenol apresenta fórmula química C_6H_5OH e é classificado como um álcool por ter o grupo -OH ligado diretamente a um anel aromático (Figura 2). Ele se caracteriza como um hidrocarboneto aromático mono substituído e é um contaminante oxigenado presente em efluentes industriais (CAVALCANTE, 2016).

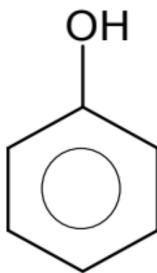


Figura 2. Forma estrutural do fenol.

Fonte: os autores (2024).

Osfenóis são encontrados em diversas fontes industriais (SAPUTERA e colaboradores, 2021), incluindo a fabricação de plásticos, pesticidas, corantes, medicamentos (PAVITHRA e colaboradores, 2023) e na indústria petroquímica (MANISALIDIS e colaboradores, 2020), podendo contaminar rios, lagos e aquíferos caso seus efluentes não sejam tratados adequadamente.

Os fenóis são conhecidos por sua toxicidade, persistência no ambiente e potencial de bioacumulação em organismos, aumentando os riscos ao longo da cadeia alimentar (AL-KHALID; EL-NAAS, 2012). Isso faz com que eles sejam um problema de saúde pública, pois a presença deles em águas superficiais e subterrâneas pode levar à contaminação de fontes de água potável. A persistência desses compostos no ambiente aquático compromete a qualidade da água e a saúde dos ecossistemas (KUNDU; CHERWOO; KUMAR, 2023).

A exposição a altas concentrações de fenóis pode causar irritação na pele, olhos e trato respiratório, além de efeitos tóxicos em órgãos internos e estudos têm mostrado que certos compostos fenólicos, mesmo expostos em baixas concentrações, possuem potencial carcinogênico e mutagênico (LI e colaboradores, 2024). Alguns fenóis atuam como disruptores endócrinos, interferindo no funcionamento hormonal dos organismos (VANDENBERG e colaboradores, 2016).

A remoção de compostos fenólicos do meio ambiente é uma questão necessária devido aos seus efeitos adversos à saúde humana e aos ecossistemas. Desta forma, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o valor de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para a concentração máxima de fenóis nos corpos de água.

Já a Portaria GM/MS nº 888/2021, ao dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, determina que o valor máximo permitido (VMP) de alguns tipos de fenóis é: $9 \mu\text{g L}^{-1}$ de pentaclorofenol e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de 2,4,6 triclorofenol e 2,4-diclorofenol (BRASIL, 2021).

A remoção eficaz de compostos fenólicos do meio ambiente é fundamental para mitigar seus efeitos adversos. Diversos métodos têm sido estudados e implementados, como processos oxidativos avançados, biodegradação e adsorção (SILVA AIRES e colaboradores, 2024).

Os processos oxidativos usam oxidantes fortes, como peróxidos, para degradar os contaminantes orgânicos em moléculas menores que serão mais facilmente eliminadas do meio (RUBALCABA e colaboradores, 2007). Esse método degrada o fenol mesmo em baixas concentrações e não requer montagem e manutenção constantes, o que o torna eficiente. Em contrapartida, o uso de reagentes durante as etapas pode levar à produção de resíduos que demandem tratamento posterior (SILVA-AIRES e colaboradores, 2024).

Já a utilização de microrganismos para degradar compostos fenólicos é uma abordagem sustentável e promissora. Várias cepas de bactérias e fungos têm sido identificadas como eficazes na biodegradação de fenóis (SILVA AIRES e colaboradores, 2024). Diferentemente dos resíduos produzidos nos processos oxidativos, na biodegradação eles não apresentam risco de poluição, mas por outro lado, ele se limita ao tratamento de água contaminadas com baixas concentrações para não interferir na ação dos microrganismos (PRADEEP e colaboradores, 2015).

A adsorção é uma técnica comumente utilizada para a remoção de fenóis devido à sua eficiência e custo-benefício. Materiais como carvão ativado (MA e colaboradores, 2013), zeólitas (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011) e HDL (CHEN e colaboradores, 2009) têm mostrado alta capacidade de adsorção de compostos fenólicos.

Adsorção

A adsorção é um método eficiente para remover contaminantes de meios aquosos devido à sua simplicidade, baixo custo operacional e alto desempenho. Por isso, o desenvolvimento de adsorventes econômicos e eficazes tem atraído grande interesse (HUANG e colaboradores, 2015; ZHANG e colaboradores, 2022).

Esse processo envolve a transferência de moléculas da fase gasosa ou líquida para a superfície de um sólido, guiada por interações como ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Na prática, essas forças capturam e fixam contaminantes na superfície do adsorvente (BRUNCH; COLE; ZAREMBA, 1997).

Entre os materiais amplamente utilizados, o carvão ativado destaca-se por sua alta área superficial e porosidade, que permitem adsorver uma ampla gama de contaminantes, mas é menos eficaz para certos ânions e compostos polares (BANSAL; GOYAL, 2005; MA e colaboradores, 2013). Zeólitas possuem microporos seletivos e boa estabilidade química, embora sejam menos eficazes em pH extremos e, em alguns casos, tenham menor capacidade de troca iônica comparadas aos HDL (XU e colaboradores, 2007).

Materiais à base de carbono, como grafeno e óxido de grafeno, combinam alta área superficial com propriedades químicas ajustáveis, mas enfrentam desafios de custo e escalabilidade (DREYER e colaboradores, 2010).

Os HDL destacam-se por sua versatilidade química e capacidade superior de troca iônica, oferecendo vantagens na adsorção de compostos fenólicos e outros contaminantes específicos (GOH; LIM; DONG, 2008). Em termos de estabilidade térmica e química, podem ser mais robustos que o carvão ativado, e sua combinação de área superficial e capacidade de troca iônica pode superar limitações de outros adsorventes (KHAN; O'HARE, 2002).

Estudos comparativos podem posicionar os HDL como uma solução competitiva, destacando áreas de otimização e possíveis complementaridades com outras tecnologias. Contudo, testes em condições reais são essenciais para validar sua aplicação prática em sistemas de tratamento de água.

Mecanismos de adsorção

A capacidade de troca iônica dos HDL, como anteriormente apresentado, permite a substituição de ânions intercalados por ânions fenólicos, facilitando a remoção desses compostos da solução. Sotiles (2021) comentou como a capacidade de troca iônica em HDL é eficaz para a adsorção devido à flexibilidade da estrutura lamelar em acomodar diferentes tipos de ânions.

Esse mecanismo de adsorção é, provavelmente, o mais discutido e apresentado por estudiosos desse campo. Entretanto, autores diversos têm dado luz aos mecanismos adsorptivos que consideram as interações que podem ocorrer com a superfície e lamelas dos HDL ao invés de apenas explicarem a adsorção usando os conceitos da troca iônica.

Considerando as formas de interação entre HDL e adsorbatos, temos a fisisorção (ou adsorção física) e a quimisorção (ou adsorção química). A fisisorção em HDL é impulsionada principalmente pela alta área superficial e pela presença de espaços interlamelares que podem acomodar as moléculas de interesse. Nesse caso, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular (NASCIMENTO e colaboradores, 2014).

Já a quimisorção de compostos fenólicos em HDL pode ocorrer através da formação de ligações covalentes ou coordenação com os metais presentes na estrutura dos adsorventes, isto é, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta numa nova ligação química e, portanto, mais forte que no caso da fisisorção (NASCIMENTO e colaboradores, 2014).

Os mecanismos de adsorção podem ser aprimorados com o conhecimento da variação dos parâmetros cinéticos. O pH afeta a ionização dos compostos fenólicos e a carga superficial dos HDL, influenciando os mecanismos de adsorção. Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020) estudaram o efeito do pH na adsorção de fenol em HDL e observaram que a adsorção máxima ocorre em pH 7. Outros ensaios foram realizados nos valores de pH igual a 9 e 12, mas não foram realizados em pH ácido pois eles danificam a estrutura do HDL.

A temperatura pode influenciar a adsorção, afetando tanto a energia cinética das moléculas de adsorbato quanto a estabilidade das interações entre o adsorbato e o adsorvente. Esse parâmetro afeta a adsorção física e química, com a adsorção física geralmente diminuindo com o aumento da temperatura devido à natureza exotérmica do processo (BIANCONI e colaboradores, 2022).

Kameda e colaboradores (2022) estudaram o efeito da temperatura na adsorção de compostos fenólicos em HDL e observaram que a adsorção diminui com o aumento da temperatura. Logo, os autores relataram que a adsorção física é o mecanismo predominante dos sistemas testados. Futuros estudos devem focar na compreensão detalhada dos mecanismos de adsorção em HDL, para otimizar as condições de operação.

Estado da arte: adsorção de fenol utilizando HDL

Com o objetivo de investigar o estado da arte no uso de HDL na adsorção de fenóis em meio aquoso, foi realizada uma busca por trabalhos utilizando as palavras-chave “*layered double hydroxide*”, “*phenol*” e “*adsorption*”. A busca foi realizada na plataforma de periódicos da Capes, permitindo identificar estudos publicados nos últimos 5 anos (2019-2023) que exploraram a eficácia e os mecanismos envolvidos nesse processo de adsorção.

O critério de seleção inicial dos trabalhos (etapa de seleção) baseou-se no fato dos artigos de pesquisa apresentarem as palavras-chave utilizadas na busca no título e/ou no resumo. Após a leitura de ambos, se fosse constatado que os autores utilizaram HDL para adsorver fenóis em meio aquoso, o trabalho seria classificado como “aceito”.

A busca resultou no encontro de 70 artigos, mas a extração dos dados apontou que, na última meia década, 19 artigos com o objetivo proposto foram publicados, pois a utilização de HDL na remoção de fenol é mais comum nos processos de fotodegradação e catálise.

Os HDL mais utilizados nos ensaios foram os de MgAl (6 artigos) e ZnAl (3 artigos) com seus derivados/modificados. O primeiro foi estudado por He, Wang, Zhang (2019); Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020); Mu’azu, Zubair, Ihsanullah (2021), Zhang e colaboradores (2022), Zhang e colaboradores (2019) e Velásquez-Herrera e colaboradores (2022).

O HDL ZnAl foi estudado por Badaruddin e colaboradores (2022), Mohadi e colaboradores (2023) e Su e colaboradores (2022). Em apenas 3 trabalhos os HDL MgAl (HE; WANG; ZHANG, 2019), ZnAl (BADARUDDIN e colaboradores, 2022) e MgCo (GAO; XU; YANG, 2022) foram utilizados sem modificação.

O fenol e para-nitrofenol foram as espécies mais testadas, mas a avaliação dos trabalhos selecionados aponta que a adsorção de outros derivados fenólicos, como aminofenol e clorofenol, também tem sido estudada na última meia década. Isso indica uma ampliação das aplicações dos HDL para a remoção de diferentes tipos de contaminantes aromáticos, aumentando sua relevância em processos de descontaminação ambiental.

Os processos adsortivos nestes sistemas costumam acontecer de forma endotérmica, resultado encontrado em 8 trabalhos: Mu'azu, Zubair, Ihsanullah (2021), Badaruddin e colaboradores (2022), Khomeyrani e colaboradores (2022), Mohadi e colaboradores (2023), Kameda e colaboradores (2022), Mu'azu e colaboradores (2020), Wijaya e colaboradores (2022) e Balbino e colaboradores (2020).

Temperaturas variando de 20 a 60°C foram estudadas nos trabalhos selecionados, mas percebeu-se que a maior quantidade dos trabalhos realizou os ensaios cinéticos em temperaturas de até 30°C. A maioria dos estudos relata que a adsorção de compostos fenólicos em HDL ocorre de forma endotérmica, sugerindo que o processo é favorecido por temperaturas mais altas.

No entanto, os testes realizados até 30°C sugerem que, mesmo em temperaturas moderadas, o processo ainda é eficiente, sendo que a adsorção ocorre com sucesso em condições experimentais controladas, em escala de bancada. Isso reflete a viabilidade de aplicar HDL em cenários práticos e ambientais, onde as temperaturas tendem a ser mais moderadas.

Os HDL CuAl modificado (KAMEDA e colaboradores, 2022), CaAl modificado (KHOMEYRANI e colaboradores, 2022) e NiAl modificado (UTAMI e colaboradores, 2022) também são exemplos de adsorventes estudados. Os dados mostram que os HDL modificados (seja por calcinação ou com adição de nanotubos de carbono ou esferas de carbono, por exemplo) apresentam uma capacidade de adsorção significativamente maior.

A calcinação, como mostrado no trabalho de Zhang e colaboradores (2022), também resulta em uma melhora expressiva nos valores da capacidade adsorptiva (q_t). Isso indica que a modificação dos HDL altera não apenas sua estrutura lamelar, mas também as propriedades de superfície, que são fundamentais para aumentar a eficiência da adsorção. Portanto, as modificações do adsorvente parecem ser um fator crucial para otimizar a capacidade de remoção de compostos fenólicos.

Os HDL modificados mostraram desempenho superior em relação aos não modificados, mas as modificações nem sempre são descritas com detalhes ou seguem um padrão. A ausência de especificações claras sobre as técnicas de modificação e calcinação, como observado no estudo de Zhang e colaboradores (2022), onde a concentração exata de fenol não foi mencionada, limita a compreensão exata de como cada técnica afeta o desempenho.

Os valores de massa de HDL, concentração das soluções de fenol testadas e volume de solução usado nos ensaios de cinética apresentam uma ampla faixa de variação. Por sua vez, os valores de capacidade de adsorção obtidos, consequentemente, apresentam variação cuja comparação e interpretação merecem um destaque que será dado mais adiante.

A massa de HDL utilizada nos ensaios cinéticos de remoção apresenta valores que variam entre 1 (WAIZUME e colaboradores, 2022) e 2000 mg (TABANA e colaboradores, 2020). As concentrações das soluções das espécies fenólicas variaram de 10 (UTAMI e colaboradores, 2022; BADARUDDIN e colaboradores, 2022) a 4173 mg L⁻¹ (WAIZUME e colaboradores, 2022). Esses dados apontam a diversidade e liberdade de planejamento dos ensaios cinéticos.

Os volumes de solução usados nos ensaios cinéticos são, rotineiramente, entre 10 e 100 mL. Isso corrobora com a intenção de realização de ensaios em estágio de bancada. Kameda e colaboradores (2022), Waizume e colaboradores (2022), Yang e colaboradores (2021) e Velázquez-Herrera e colaboradores (2022) utilizaram 10 mL de solução, enquanto Tabana e colaboradores (2019) e Tabana, Labuschagne, Tichapondwa (2020) utilizaram o maior volume de solução encontrado (100 mL).

Parâmetros experimentais como a concentração de fenol, a massa de adsorvente e o tempo de adsorção também são variáveis essenciais na eficiência da adsorção. Por exemplo, o trabalho de He, Wang, Zhang (2019) utilizou uma concentração de fenol de 50 mg.L⁻¹ e obteve um qt de 42,9 mg.g⁻¹, enquanto Zhang e colaboradores (2022), com uma faixa de concentração entre 50 e 1000 mg.L⁻¹ e um HDL modificado, atingiram uma qt muito maior (237,0 mg.g⁻¹). Isso mostra que, além das modificações nos HDL, as condições experimentais, como a concentração do contaminante e a dosagem do adsorvente, podem afetar significativamente o desempenho do processo adsorptivo.

A ampla faixa de valores nos experimentos, como a massa de HDL (de 1 a 2000 mg) e a concentração de fenol (de 10 a 4173 mg L⁻¹), pode comprometer a comparabilidade entre os estudos. Essa falta de padronização nos parâmetros, ainda que comum em experimentos exploratórios, dificulta estabelecer um padrão universal sobre a eficiência de adsorção dos HDL. Além disso, o uso de diferentes volumes de solução nos ensaios (10 a 100 mL) também limita a replicabilidade dos resultados em maior escala.

Como apresentado anteriormente, os HDL são sensíveis quando expostos a valores de pH que tendem aos extremos ácido e base, pois nesses casos a sua estrutura lamelar é desfeita e o adsorvente perde essa característica de interesse. Entretanto, nota-se que os trabalhos encontrados realizaram ensaios de adsorção numa faixa entre 2 (BADARUDDIN e colaboradores, 2022; MOHADI e colaboradores, 2023) e 12 (TABANA e colaboradores, 2020; TABANA e colaboradores, 2019).

A maioria dos trabalhos foi realizada em uma faixa de pH levemente ácido a valores intermediários básicos, contemplando a faixa de 6 a 9, respeitando a limitação do HDL frente a valores extremos desse parâmetro, preservando a sua estrutura e, garantindo melhor desempenho de adsorção (TABANA; LABUSCHAGNE; TICHAPONDWA, 2020; MU'AZU e colaboradores, 2021; WAIZUME e colaboradores (2022); MU'AZU e colaboradores, 2020; ZHANG e colaboradores, 2019; WIJAYA e colaboradores, 2022; YANG e colaboradores, 2021; BALBINO e colaboradores, 2020; GAO; XU; YANG, 2022). Isso reforça a necessidade de estudos focados em maximizar a eficiência de adsorção dentro dessas faixas, explorando como ajustes finos de pH podem melhorar o desempenho adsorptivo sem comprometer a integridade estrutural dos materiais.

Os tempos de cinética apresentam uma ampla faixa de valores, variando de, aproximadamente, 12 min (KHOMEYRANI e colaboradores, 2022) a 108 h (TABANA; LABUSCHAGNE; TICHAPONDWA, 2020). Entretanto, valores intermediários de tempo de cinética são usualmente mais testados, sendo 180 min o tempo mais testado entre os trabalhos (BALBINO e colaboradores, 2020; YANG e colaboradores, 2021; MU'AZU e colaboradores, 2020; MOHADI e colaboradores, 2023; UTAMI e colaboradores, 2022; BADARUDDIN e colaboradores, 2022).

Esses valores apontam, de maneira simplificada, a massa de adsorbato, em mg, adsorvida em cada grama de adsorvente adicionado ao sistema. As qt variaram entre 5,0 (VELÁZQUEZ-HERRERA e colaboradores, 2022) e 599,6 mg.g⁻¹ (SU e colaboradores, 2022) onde os valores acima de 40 mg.g⁻¹ foram obtidos após modificações dos HDL. Isso indica que, usualmente, maiores valores de qt costumam ser obtidos em ensaios cujos HDL utilizados foram modificados.

É inegável que quanto maiores forem os valores da qt, mais interesse os trabalhos apresentarão no âmbito científico. Entretanto, é importante salientar que esses resultados precisam ser interpretados em conjunto com os demais parâmetros utilizados e suas respectivas unidades de medida.

He, Wang, Zhang (2019) estudaram a adsorção de fenol com o HDL MgAl sem modificação e a qt encontrada foi de 42,9 mg g⁻¹. Os autores obtiveram esse valor quando a concentração do fenol foi de 50 mg L⁻¹, a dosagem do HDL de 4 g L⁻¹ e o volume da solução igual a 50 mL. Nessas condições, ocorreu uma rápida adsorção nos primeiros 30 min de cinética.

Quando verificamos os resultados encontrados por Zhang e colaboradores (2022), vemos que os autores obtiveram uma qt = 237,0 mg g⁻¹. As condições experimentais para a obtenção desse valor foram: a concentração de fenol variou de 50 a 1000 mg L⁻¹ (e os autores não especificaram o valor exato que foi usado no teste que produziram esses resultados), 0,02 g de HDL MgAl modificado com esferas de carbono e calcinado a 800°C e o volume da solução igual a 50 mL. A cinética teve uma duração total de 24 h.

Zhang e colaboradores (2019) estudaram a adsorção de fenol com HDL MgAl modificado com nanotubos de carbono. Os autores encontraram uma qt de 219,0 mg.g⁻¹ em 4 h de cinética com as seguintes condições experimentais: dosagem de 3,5 g.L⁻¹ do adsorvente, 50 mg L⁻¹ de concentração de fenol e o volume de solução utilizado não foi divulgado.

Velazquez-Herrera e colaboradores (2022) testaram diferentes formas do mesmo material (HDL MgAl, óxido de HDL MgAl, e HDL MgAl reconstituído) na adsorção de uma mistura contendo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e fenol e os resultados mostraram que o HDL MgAl reconstituído teve a maior qt (12,0 mg.g⁻¹), seguido pelo óxido de HDL MgAl (4,0 mg.g⁻¹) e o HDL MgAl não modificado (1,5 mg.g⁻¹). Os autores usaram, individualmente, 10 mg dos adsorventes em uma solução de 10 mL com concentração dos aromáticos igual a 0,05 mg.mL⁻¹.

A mudança no metal presente no HDL parece ter um impacto significativo na capacidade de adsorção. Por exemplo, os HDL baseados em MgAl, ZnAl e CuAl (modificados) apresentaram diferentes valores de q_t . O HDL MgAl, tanto modificado quanto não modificado, é amplamente estudado e tende a apresentar capacidades de adsorção elevadas quando modificado (q_t de até 237,0 mg.g⁻¹).

A modificação do metal no HDL (como em ZnAl e NiAl modificados) também pode aumentar a eficiência de remoção, mas os dados indicam que as modificações químicas ou térmicas (calcinação) melhoraram mais substancialmente os resultados do que apenas a troca do metal. Isso sugere que, embora a natureza do metal influencie o desempenho do HDL, a modificação do material pode ser um fator ainda mais determinante.

Velázquez-Herrera e colaboradores (2022) demonstraram que o uso de materiais modificados, mesmo para uma mistura de contaminantes, é muito mais eficiente que os materiais não modificados. Analisando as informações desses seis trabalhos que têm em comum a adsorção de fenol com o HDL MgAl, percebe-se que a modificação do adsorvente, seja por funcionalização ou calcinação, parece melhorar, significativamente, a q_t .

CONCLUSÃO

A investigação sobre o uso de HDL na adsorção de compostos fenólicos em meio aquoso evidencia avanços significativos, mas também destaca desafios que precisam ser superados. Os estudos analisados mostram que os HDL modificados, por técnicas como calcinação ou incorporação de nanotubos de carbono, apresentam maior eficiência adsorptiva, atingindo valores de q_t significativamente superiores aos materiais não modificados.

Essas modificações melhoraram não apenas as propriedades estruturais, mas também as características de superfície do adsorvente, ampliando sua aplicabilidade em processos de descontaminação ambiental.

No entanto, as condições experimentais, como concentração do fenol, tempo de contato e quantidade de adsorvente, influenciam diretamente os resultados. Apesar do progresso alcançado, a diversidade de metodologias dificulta a padronização e a comparação entre os estudos. Além disso, a maioria das pesquisas é conduzida em pequena escala, utilizando volumes reduzidos de solução e sistemas simplificados. Esses fatores limitam a extração dos dados para cenários reais, como o tratamento de águas e efluentes industriais em larga escala.

Os HDL não modificados, por sua vez, apresentam q_t mais modestas, reforçando a superioridade dos materiais modificados para aplicações práticas. Componentes como esferas de carbono ou nanotubos de carbono, quando incorporados, aumentam significativamente esse parâmetro. Futuras pesquisas devem priorizar a padronização de parâmetros experimentais e o desenvolvimento de abordagens que combinem modificações mais sofisticadas com testes em condições realistas.

A ampliação das faixas de temperatura avaliadas, aliada a ajustes finos na modificação dos materiais e até mesmo a realização de trabalhos com colunas de HDL em leito fixo podem consolidar o uso dele como uma solução eficiente e sustentável para a remoção de compostos fenólicos e aromáticos. Esses avanços são essenciais para transformar os HDL em ferramentas viáveis no enfrentamento dos desafios ambientais associados à contaminação por fenóis.

REFERÊNCIAS

ALAGHA, O.; MANZAR, M. S.; ZUBAIR, M.; ANIL, I.; MU'AZU, N. D.; QURESHI, A. Magnetic Mg-Fe/LDH intercalated activated carbon composites for nitrate and phosphate removal from wastewater: insight into behavior and mechanisms. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1361, 2020.

AL-KHALID, T.; EL-NAAS, M.H. Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 42, 1631–1690, 2012.

BADARUDDIN, M.; AHMAD, N.; FITRI, E. S.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Hydrochar and Humic Acid as Template of ZnAl Layered Double Hydroxide for Adsorption of Phenol. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, 492-499, 2022.

BALBINO, T. A. C.; BELLATO, C. R.; SILVA, A. D.; MARQUES NETO, J. O.; GUIMARÃES, L. M. Magnetic cross-linked chitosan modified with ethylenediamine and β -cyclodextrin for removal of phenolic compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, p. 125119, 2020.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. 1^a ed. Boca Raton: Ed. CRC Press, 2005.

BIANCONI, L. P.; TAVIOTI-GUEHO, C., CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A. Evaluation of the structural integrity of layered double hydroxides and mesoporous silica during the preparation of heterostructures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 33(10), 1211-1218, 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria Nº 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical Adsorption: Forces and Phenomena**, The International Series of Monographs on Chemistry, eds., 1997.

CAO, Y.; LI, X.; ZHANG, L. Phenol toxicity and bioremediation strategies: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 155, 105085, 2020.

CAVALCANTE, P. R. M. **Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica**. 2016. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, 11(2), 173-301, 1991.

CHEN, S.; XU, Z. P.; ZHANG, Q.; LU, G. Q. M.; HAO, Z. P.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. **Separation and purification technology**, v. 67, n. 2, p. 194-200, 2009.

COCHECI, L.; LUPA, L.; TOLEA, N. S.; LAZAU, R.; PODE, R. IL-Functionalized Mg3Al-LDH as New Efficient Adsorbent for Pd Recovery from Aqueous Solutions. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 16, p. 9107, 2022.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

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

DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, 39(1), 228-240, 2010.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSAID, H.; ABEDNNOURI, M.; SADIQ, M.; QOURZAL, S.; ZOUHRI, A.; BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: Preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 3, p. 271-283, 2017.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. Structural aspects of layered double hydroxides. **Structure and Bonding**, 119, 1-87, 2006.

FONTES, D. A. F. **Síntese e aplicação de hidróxidos duplos lamelares: adjuvantes funcionais para incremento de solubilidade e sistemas de liberação de fármacos**. 2016. [145 folhas]. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

FREITAS, L. L. **Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) para adsorção de herbicida e obtenção de HDL a partir do material catódico de baterias exauridas para aplicação como eletrodo**. 2017. [123 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

GAO, F.; XU, X.; YANG, J. Removal of p-nitrophenol from simulated sewage using MgCo-3D hydrotalcite nanospheres: capability and mechanism. **RSC advances**, v. 12, n. 41, p. 27044-27054, 2022.

GHOSH, S.; BHATTACHARYA, R. Phenol degradation by microalgae: A review. **Environmental Technology & Innovation**, 8, 112-129, 2017.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, 42(6-7), 1343-1368, 2008.

HE, X.; WANG, B.; ZHANG, Q. Phenols removal from water by precursor preparation for MgAl layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 108-117, 2019.

HUANG, G.; WANG, D.; MA, S.; CHEN, J.; JIANG, L.; WANG, P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb (II) and Cu (II). **Journal of colloid and interface science**, 445, p. 294-302, 2015.

KAMEDA, T.; TAKEUCHI, M.; YOSHIOKA, T. Adsorption behavior of heavy metal ions on Cu(II)-intercalated layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 606-612, 2012.

KAMEDA, T.; UCHIYAMA, T.; YOSHIOKA, T. Cu-Al layered double hydroxides intercalated with 1-naphthol-3, 8-disulfonate and dodecyl sulfate: adsorption of substituted phenols from aqueous media. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 8, p. 6315-6322, 2015.

KAMEDA, T.; WAIZUME, K.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Kinetic studies on the uptake of phenols by linear and cyclic organic sulfonic acid-modified Cu-Al layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, p. 110194, 2022.

KAMELIYA, J.; VERMA, A.; DUTTA, P.; ARORA, C.; VYAS, S.; VARMA, R. Layered double hydroxide materials: A review on their preparation, characterization, and applications. **Inorganics**, v. 11, n. 3, p. 121, 2023.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, 205-206, 1-10, 2011.

KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, 12(11), 3191-3198, 2002.

KHOMEYRANI, S. F. N.; GHALAMI-CHOOBAR, B.; AZAHANDI, M. H. A.; FOROUGHI, M. An enhanced removal of para-nitrophenol (PNP) from water media using CaAl-layered double hydroxide-loaded magnetic g-CN nanocomposite. **Journal of Water Process Engineering**, 46, 102516, 2022.

KUMAR, R.; ANSARI, M. O.; BARAKAT, M. A. Adsorptive removal of toxic phenols with magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles synthesized from activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, 23, 23787-23794, 2016.

KUNDU, A.; CHERWOO, L.; KUMAR, B. Leveraging microorganisms for phenol and cyanide degradation in coke oven industry effluent treatment: current advances and future potential. **Bioresour Technol Rep**. 2023.

LEMES, L., O.; RAMOS, B.; ROSSETO, R. Hidróxidos duplos lamelares: aplicações e perspectivas para remoção de corantes em água. In: I Web encontro Nacional de Engenharia Química, 1., 2021, Evento Online. **Anais eletrônicos** [...].

LI, X.; LIU, M.; WU, N.; SHARMA, V. K.; QU, R. Enhanced removal of phenolic compounds by ferrate(VI): Unveiling the Bi(III)-Bi(V) valence cycle with in situ formed bismuth hydroxide as catalyst. **Water Res**. 2024.

LI, K.; LIU, Z.; YANG, Y. Removal of phenolic compounds from water by advanced oxidation processes (AOPs): A review. **Chemosphere**, 212, 1-11, 2018.

MA, Y.; GAO, N.; CHU, W.; LI, C. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. **Front Environ Sci Eng**. 7:158-65, 2013.

MANISALIDIS, I.; STAVROPOULOU, E.; STAVROPOULOS, A.; BEZIRTZOGLOU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, 8, 14, 2020.

MATUS, C.; CAMU, E.; VILLARROEL, M.; OJEDA, J.; BAEZA, P. Study of the removal of 4-nitrophenol from aqueous media by adsorption on different materials. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 2, p. 2898-2902, 2016.

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, 153, 172-186, 2018.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, 31(4), 305-311, 1983.

MOHADI, R.; BADARUDDIN, M.; AHMAD, N.; LESBANI, A. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Zn/Al Layered Double Hydroxides-Cellulose Composite. **Science and Technology Indonesia**, v. 8, n. 1, 123-128, 2023.

MU'AZU, N. D.; ZUBAIR, M.; IHSANULLAH, I. Process optimization and modeling of phenol adsorption onto sludge-based activated carbon intercalated MgAlFe ternary layered double hydroxide composite. **Molecules**, v. 26, n. 14, p. 4266, 2021.

MU'AZU, N. D.; ZUBAIR, M.; JARRAH, N.; ALAGHA, O.; AL-HARTHI, M. A.; ESSA, M. H. Sewage sludge ZnCl₂-activated carbon intercalated MgFe-LDH nanocomposites: insight of the sorption mechanism of improved removal of phenol from water. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 5, p. 1563, 2020.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 29-38, 2009.

NAIME FILHO, J. F. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 2009. [99 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ed. Imprensa Universitária, 2014.

PAVITHRA, K. G.; SUNDARRAIAN, P.; ARUN, J.; BRINDHADEVI, K.; LE, Q. H.; PUGAZHENDHI A. A review on recent advancements in extraction, removal and recovery of phenols from phenolic wastewater: Challenges and future outlook. **Environmental Research**, 117005, 2023.

PRADEEP, N. V.; ANUPAMA, S.; NAVYA, K.; SHALINI, H. N.; IDRIS, M.; HAMPANNAVAR, U. S. Biological removal of phenol from wastewaters: a mini review. **Appl Water Sci**. 5:105–12, 2015.

RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. Nova Science Publishers. 2001.

RUBALCABA, A.; SUAREZ-OJEDA, M. E.; STUBER, F.; FORTUNY, A.; BENGOA, C.; METCALFE, I.; FONT, J.; CARRERA, J.; FABREGAT, A. Phenol wastewater remediation: advanced oxidation processes coupled to a biological treatment. **Water Sci Technol**. 55:221–7, 2007.

SANTOS, R. M. M. **Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação**. 2016. [107 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SAPUTERA, W. H.; PUTRIE, A. S.; ESMAILPOUR, A. A.; SASONGKO, D.; SUENDO, V.; MUKTI, R. R. Technology advances in phenol removals: Current progress and future perspectives. **Catalysts**, 11(8), 998, 2021.

SILVA AIRES, F. I.; DARI, D. N.; FREITAS, I. S.; da SILVA, J. L.; de MATOS FILHO, J. R.; dos SANTOS, K. M.; ... dos SANTOS, J. C. S. Advanced and prospects in phenol wastewater treatment technologies: unveiling opportunities and trends. **Discover Water**, 4(1), 1-36, 2024.

SOTILES, A. R. **Síntese e caracterização de novos hidróxidos duplos lamelares trocadores catiônicos e/ou aniónicos**. 2021. [163 folhas]. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SU, T.; GAO, W.; GAO, Y.; MA, X.; GAO, L.; SONG, Y. The application of response surface methodology for 2, 4, 6-trichlorophenol removal from aqueous solution using synthesized Zn²⁺-Al³⁺-tartrate layered double hydroxides. **Processes**, v. 10, n. 2, p. 282, 2022.

TABANA, L. S.; LABUSCHAGNE, F. J. W. J.; TICHAPONDWA, S. M. The effect of metallic composition of layered double hydroxide clay on the removal of phenol from aqueous solution. **Chemical Engineering Transactions**, 81, 193-198, 2020.

UTAMI, H. P.; AHMAD, N.; ZAHARA, Z. A.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Green Synthesis of Nickel Aluminum Layered Double Hydroxide using Chitosan as Template for Adsorption of Phenol. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, p. 530-535, 2022.

VANDERBERG, L. N.; COLBORN, T.; HAYES, T. B.; HEINDEL, J. J.; JACOBS JR, D. R.; LEE, D. H.; MYERS, J. P. Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses. **Endocrine reviews**, 33(3), 378-455, 2012.

VELÁZQUEZ-HERRERA, F. D.; SAMPIERI, A.; PAREDES-CARRERA, P.; FETTER, G. Retención de contaminantes aromáticos líquidos mediante hidrotalcitas, óxidos mixtos derivados e hidrotalcitas reconstruidas. **Revista internacional de contaminación ambiental**, v. 38, 2022.

VIEIRA, A. C. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. 2009. [127 folhas]. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

WAIZUMI, K.; KAMEDA, T.; KUMAGAI, S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Synthesis of linear and cyclic organic sulfonic acid-modified Cu-Al layered double hydroxides and their adsorption properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165537, 2022.

WANG, J.; ZHANG, T.; LI, M.; YANG, Y.; LU, P.; NING, P.; WANG, Q. Arsenic removal from water/wastewater using layered double hydroxide derived adsorbents, a critical review. **RSC advances**, v. 8, n. 40, p. 22694-22709, 2018.

WIJAYA, A.; TAHER, T.; LESBANI, A.; MOHADI, R. Variation of M2+ (Ni and Zn) in Cellulose-based M2+/Cr Composite Materials to Determine Adsorption and Regeneration Abilities on Phenol Removal. **Science and Technology Indonesia**, v. 7, n. 4, p. 461-468, 2022.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Ed. John Wiley & Sons. 2007.

YANG, B.; WEI, S.; TANG, K.; ZHAI, X. Study on the degradation performance of 2,4-DCP by modified Co–Ni–Fe hydrotalcite. **Catalysis Letters**, v. 152, n. 2, 383-397, 2021.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL- MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

ZHANG, J. W.; NUR'AINI, A. D; WANG, Y. C.; HAI, N. D.; MINH, D. V.; CHAO, H. P. Multiple pollutants removal by carbon sphere and layered double hydroxide composites: Adsorption behavior and mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 108014, 2022.

ZHANG, Z., SUN, D., LI, G., ZHANG, B., ZHANG, B., QIU, S., LI, Y.; WU, T. Calcined products of Mg-Al layered double hydroxides/single-walled carbon nanotubes nanocomposites for expeditious removal of phenol and 4-chlorophenol from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 565, p. 143-153, 2019.

Fundamentos e inovações nas

CIÊNCIAS EXATAS

🌐 www.atenaeditora.com.br

✉ contato@atenaeditora.com.br

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

FACEBOOK www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Fundamentos e inovações nas

CIÊNCIAS EXATAS

🌐 www.atenaeditora.com.br

✉ contato@atenaeditora.com.br

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

👤 www.facebook.com/atenaeditora.com.br