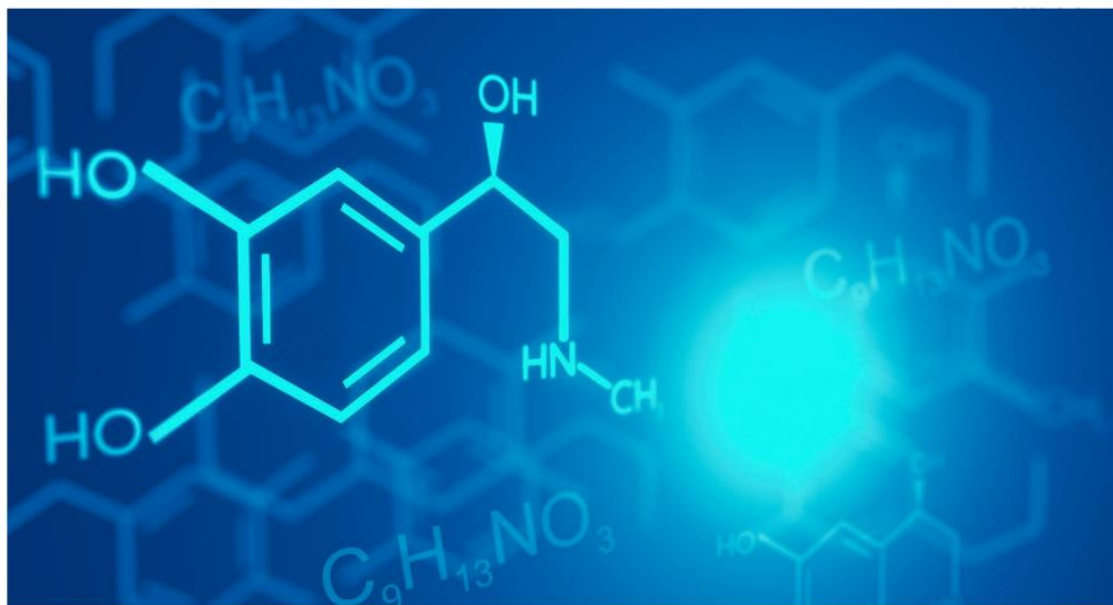


RAFAEL LEAL DA SILVA  
ROGER GOULART MELLO  
ORGANIZADORES

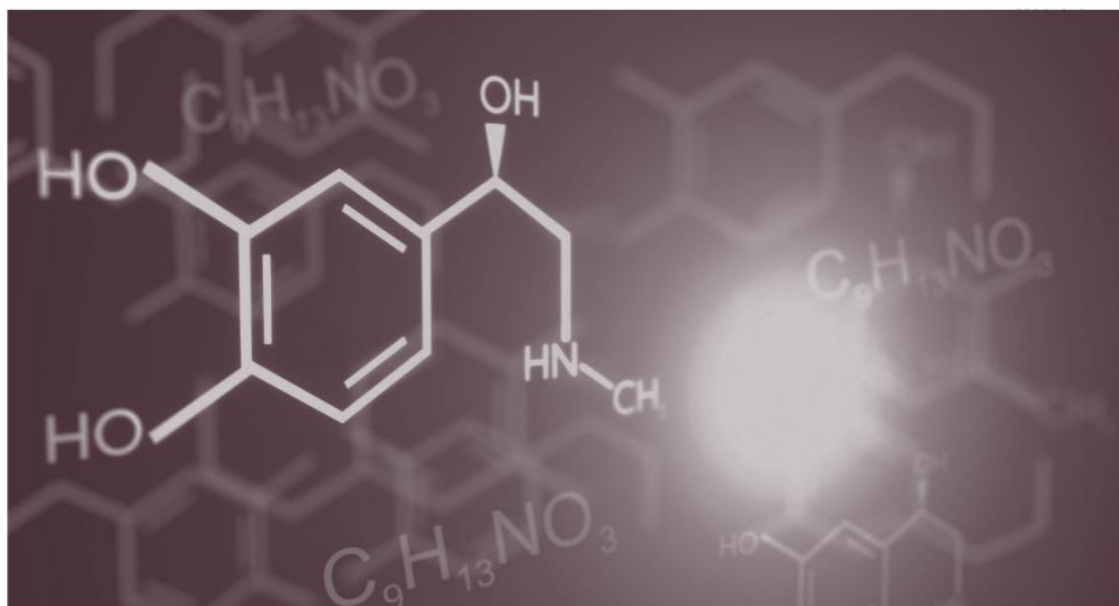


PESQUISAS MULTIDISCIPLINARES EM

# Ciências Exatas



RAFAEL LEAL DA SILVA  
ROGER GOULART MELLO  
ORGANIZADORES



PESQUISAS MULTIDISCIPLINARES EM

ciências *Exatatas*



2021



2021 by Editora e-Publicar  
Copyright © Editora e-Publicar  
Copyright do Texto © 2021 Os autores  
Copyright da Edição © 2021 Editora  
e-Publicar  
Direitos para esta edição cedidos à  
Editora e-Publicar pelos autores

**Editora Chefe**

Patrícia Gonçalves de Freitas

**Editor**

Roger Goulart Mello

**Diagramação**

Roger Goulart Mello

**Projeto Gráfico e Edição de Arte**

Patrícia Gonçalves de Freitas

**Revisão**

Os Autores

**PESQUISAS MULTIDISCIPLINARES EM CIÊNCIAS EXATAS, VOL. 1**

Todo o conteúdo dos capítulos, dados, informações e correções são de responsabilidade exclusiva dos autores. O download e compartilhamento da obra são permitidos desde que os créditos sejam devidamente atribuídos aos autores. É vedada a realização de alterações na obra, assim como sua utilização para fins comerciais.

A Editora e-Publicar não se responsabiliza por eventuais mudanças ocorridas nos endereços convencionais ou eletrônicos citados nesta obra.

**Conselho Editorial**

Alessandra Dale Giacomini Terra – Universidade Federal Fluminense

Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

Andrelize Schabo Ferreira de Assis – Universidade Federal de Rondônia

Bianca Gabriely Ferreira Silva – Universidade Federal de Pernambuco

Cristiana Barcelos da Silva – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Cristiane Elisa Ribas Batista – Universidade Federal de Santa Catarina

Daniel Ordane da Costa Vale – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Danyelle Andrade Mota – Universidade Tiradentes

Dayanne Tomaz Casimiro da Silva - Universidade Federal de Pernambuco

Diogo Luiz Lima Augusto – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Elis Regina Barbosa Angelo – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo

Ernane Rosa Martins - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás

Fábio Pereira Cerdera – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Francisco Oricelio da Silva Brindeiro – Universidade Estadual do Ceará

Glaucio Martins da Silva Bandeira – Universidade Federal Fluminense

Helio Fernando Lobo Nogueira da Gama - Universidade Estadual De Santa Cruz

Inaldo Kley do Nascimento Moraes – Universidade CEUMA

João Paulo Hergesel - Pontifícia Universidade Católica de Campinas

Jose Henrique de Lacerda Furtado – Instituto Federal do Rio de Janeiro



2021

Jordany Gomes da Silva – Universidade Federal de Pernambuco  
Jucilene Oliveira de Sousa – Universidade Estadual de Campinas  
Luana Lima Guimarães – Universidade Federal do Ceará  
Luma Mirely de Souza Brandão – Universidade Tiradentes  
Mateus Dias Antunes – Universidade de São Paulo  
Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes  
Naiola Paiva de Miranda - Universidade Federal do Ceará  
Rafael Leal da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Rita Rodrigues de Souza - Universidade Estadual Paulista  
Willian Douglas Guilherme - Universidade Federal do Tocantins

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

P474 Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas [livro eletrônico] :  
volume 1 / Organizadores Rafael Leal da Silva, Roger Goulart  
Mello. – Rio de Janeiro, RJ: e-Publicar, 2021.

Formato: PDF  
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader  
Modo de acesso: World Wide Web  
Inclui bibliografia  
ISBN 978-65-89340-96-6

1. Ciências exatas – Pesquisa – Brasil. I. Silva, Rafael Leal da,  
1988-. II. Mello. Roger Goulart, 1992-.

CDD 510

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

**Editora e-Publicar**

Rio de Janeiro – RJ – Brasil  
contato@editorapublicar.com.br  
[www.editorapublicar.com.br](http://www.editorapublicar.com.br)



**2021**



## **Apresentação**

É com grande satisfação que a **Editora e-Publicar** vem apresentar a obra intitulada “**Pesquisas multidisciplinares em ciências exatas, Volume 1**”. Neste livro, engajados pesquisadores das áreas de ciências exatas contribuíram com suas pesquisas. A obra é composta por 41 capítulos que abordam múltiplos temas.

Desejamos a todos uma excelente leitura!

**Editora e-Publicar**

Roger Goulart Mello

Patrícia Gonçalves de Freitas

# Sumário

CAPÍTULO 1 .....	15
DETERMINAÇÃO DAS EMISSÕES DE MONÓXIDO DE CARBONO DE FONTES MÓVEIS NA REGIÃO DO CENTRO COMERCIAL DE CAMPINA GRANDE, PARAÍBA .....	15
	Maria Eduarda Bezerra Silva Ana Cristina Silva Muniz André Luiz Fiquene de Brito Mateus Andrade Santos da Silva Emilly Tuany do Nascimento Silva
CAPÍTULO 2 .....	32
SIG E BANCO DE DADOS RELACIONAIS E GEOGRÁFICOS: GERANDO MAPAS DINÂMICOS PARA GERENCIAMENTO DE HIDRÔMETROS EM CÁCERES-MT ....	32
DOI: 10.47402/ed.ep.c20214202966	Wellington José da Silva Santos Antônio Carlos Pereira dos Santos Junior
CAPÍTULO 3 .....	49
ESTUDO DA APLICAÇÃO DO BLOCKCHAIN NA INDÚSTRIA DE LOGÍSTICA.....	49
	Joyce Oliveira Déo da Silva Daiane Rodrigues dos Santos Justino Sanson Wanderley da Nóbrega Fabrício da Costa Dias Newton Narciso Pereira
CAPÍTULO 4.....	74
A APRENDIZAGEM BASEADA EM PROBLEMAS ( <i>PBL-PROBLEM-BASED LEARNING</i> ) APLICADA NA EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA: ESTUDO DE CASO NO CURSO DE ENGENHARIA DA COMPUTAÇÃO .....	74
	Edson Pedro Ferlin
CAPÍTULO 5 .....	86
A TORRE DE HANÓI NO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DO CONHECIMENTO E MATEMATIZAÇÃO DA FUNÇÃO EXPONENCIAL .....	86
	José Simão de Oliveira Neto Pâmela Ferreira Martins Rodolfo Sérgio de Oliveira Fábio Alexandre Santos Luciana Maria de Souza Macêdo



CAPÍTULO 6 .....	98
ESTUDO DAS PERCEPÇÕES DO CONSUMIDOR FRENTE A ALIMENTOS DESIDRATADOS E TECNOLOGIAS DE DESIDRATAÇÃO .....	98

Fernanda Rezende Abrahão  
Jefferson Luiz Gomes Corrêa  
Amanda Umbelina de Souza

CAPÍTULO 7 .....	117
ESTUDO DOS ESPAÇOS FÍSICOS DA BIBLIOTECA DO IFPR - CAMPUS ASSIS CHATEAUBRIAND COM A FINALIDADE DE PROPORCIONAR A MOBILIDADE AUTÔNOMA AOS PCDS .....	117

DOI: 10.47402/ed.ep.c20216277966

Grazielli Bueno  
Kátia Cristiane Kobus Novaes  
Keile Mayara dos Santos da Silva  
Rhayane Aroldi Alves

CAPÍTULO 8 .....	133
ANÁLISE DE ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO, ADENSAMENTO E CISALHAMENTO DIRETO DE SOLOS POR SOFTWARES EDUCACIONAIS INTERATIVOS .....	133

Gustavo Henrique Nalon  
Walcyr Duarte Nascimento  
Paulo Sérgio de Almeida Barbosa

CAPÍTULO 9 .....	145
APLICAÇÃO DE CONCEITOS MATEMÁTICOS PARA A COMPREENSÃO DE FENÔMENOS QUÍMICOS .....	145

José Sebastião Cidreira Vieira  
Makson Rangel de Melo Rodrigues  
Antonio José de Sousa Silva  
Hugo da Costa Reis  
Efraim Costa Pereira  
Davina Camelo Chaves  
Maria de Lourdes Silva Lima

CAPÍTULO 10 .....	156
PROPOSTAS METODOLÓGICAS PARA O ENSINO DE QUÍMICA .....	156

José Sebastião Cidreira Vieira  
Makson Rangel de Melo Rodrigues  
Flávio Menezes da Silva  
Hugo da Costa Reis  
Efraim Costa Pereira  
Davina Camelo Chaves  
Maria de Lourdes Silva Lima

CAPÍTULO 11 .....	168
REFINO DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE BABAÇU ( <i>ORBIGNYA SPECIOSA</i> ) VISANDO A PRODUÇÃO DE SABONETES .....	168
	José Sebastião Cidreira Vieira Makson Rangel de Melo Rodrigues Josineuton Alves de Sousa Hugo da Costa Reis Efraim Costa Pereira Davina Camelo Chaves Maria de Lourdes Silva Lima
CAPÍTULO 12 .....	182
CONTROLE DE TEMPERATURA EM DORNA DE FERMENTAÇÃO PELO MÉTODO DE COHEN-COON UTILIZANDO CFD .....	182
	Felipe Orlando da Costa Irineu Petri Júnior
CAPÍTULO 13 .....	201
APLICAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL EM UM LEITO DE JORRO OPERANDO COM SORGO .....	201
	Isabela Almodova Aranda Amanda Lemes Borges Joyce Maria de Araújo Karina Kelly Correa Moreira João Pedro Monzani Nóra Irineu Petri Júnior
CAPÍTULO 14 .....	214
ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA VIA CFD DE UM TROCADOR DE CALOR CASCO-TUBO .....	214
	Andressa de Jesus Braz Carvalho Gabriela de Brito Pereira Irineu Petri Júnior
CAPÍTULO 15 .....	232
EFEITO DO REAGENTE DE SACRIFÍCIO NA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO O PT/TIO <sub>2</sub> .....	232
	Janile Quaresma Lopes Antônio Mateus Pires da Silva Antônio Caian de Sousa Silva Raphael Alves Cardeal Bruno César Barroso Salgado



CAPÍTULO 16 .....	249
APLICAÇÃO DA REGRESSÃO MULTIVARIADA COMO PREVISÃO DA TAXA MÉDIA DE DESGASTE DO REVESTIMENTO DE CR3C2-NICR.....	249

Manoel Henrique Alves  
Annelise Kopp Alves

CAPÍTULO 17 .....	261
EXTENSÃO INTERDISCIPLINAR – O CASO DO PROGRAMA OFICINANDO EM REDE.....	261

Midiã Kaddja Nunes de Souza  
Maria Aridenise Macena Fontenelle

CAPÍTULO 18 .....	279
LÓGICA FUZZY: HISTÓRICO E APLICAÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO HUMANO.....	279

Sebastião Pereira do Nascimento

CAPÍTULO 19 .....	288
INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE: ALTERNATIVAS PARA MELHORAR O ACESSO AOS PORTOS BRASILEIROS.....	288

Marina V. Craveiro  
Mariana R. Grandezzi  
Paola C. do Couto  
Sergio V. D. Pamboukian

CAPÍTULO 20 .....	303
AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE VANÁDIO SUPORTADO EM G-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MODIFICADA POR METAIS ALCALINOS NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO .....	303

Vinícius Martin Crivelaro  
Gilberto Garcia Cortez

CAPÍTULO 21 .....	316
CÁLCULO DA EFETIVIDADE DE UM TROCADOR DE CALOR DE CASCO E TUBO HELICOIDAL MODIFICADO .....	316

DOI: 10.47402/ed.ep.c202145621966

Marina Borsuk Fogaça  
Jhon Jairo Ramirez Behainne  
Sergio Leonardo Gómez  
Rozane de Fátima Turchiello

<b>CAPÍTULO 22</b> .....	326
COMPLEXOS DE COBRE COM POTENCIAL INIBIÇÃO DOS ALVOS CELULARES TOPOISOMERASES E PROTEASSOMA .....	326
<b>DOI: 10.47402/ed.ep.c202157622966</b>	
	Wesley Vieira Ferreira Tamara dos Santos Machado Lucielle Codeim Dresch Adriana Castro Pinheiro
<b>CAPÍTULO 23</b> .....	342
SEGURANÇA EM BANCO DE DADOS: CRITÉRIOS A SEREM ADOTADOS COM A LEI GERAL DE PROTEÇÃO DE DADOS (LGPD) .....	342
<b>DOI: 10.47402/ed.ep.c202145123966</b>	
	Vanildo Luiz de França Antônio Carlos Pereira dos Santos Junior
<b>CAPÍTULO 24</b> .....	358
LÓGICA MATEMÁTICA E LÓGICA JURÍDICA: APROXIMAÇÕES E CONSIDERAÇÕES PARA O ENSINO .....	358
<b>DOI: 10.47402/ed.ep.c202145924966</b>	
	João Paulo Attie
<b>CAPÍTULO 25</b> .....	369
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ARGILAS VERMICULITA E ESMECTITA (VERDE LODO) NA ADSORÇÃO DE CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL .....	369
<b>DOI: 10.47402/ed.ep.c202150825966</b>	
	Ângela da Costa Nogueira Thianne Silva Batista Barbosa Thiago Rodrigo Barbosa Barros Meiry Gláucia Freire Rodrigues
<b>CAPÍTULO 26</b> .....	380
ACOPLAMENTO ON LINE ENTRE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA (CL-CG) .....	380
	Adriana Correia de Velosa
<b>CAPÍTULO 27</b> .....	395
AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO EM FOLHAS DE MANIÇOBA SUBMETIDAS A DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM .....	395
	Wallison dos Santos Dias Milena Felix da Silva Quellya Ketllen Dantas Neves Sabrina Cruz de Sousa Daniel César da Silva Elizabeth Almeida Lafayette



CAPÍTULO 28 .....	407
EFEITO DA LUBRICIDADE DE MICROEMULSÕES VARIANDO CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO .....	407

Erinéia da Silva Santos  
Eduardo Lins de Barros Neto  
Felipe Augusto Marques de Freitas

CAPÍTULO 29 .....	426
ESTUDO <i>IN SILICO</i> DE DERIVADOS DA D-GALACTOSE VISANDO A PROSPECÇÃO DE NOVOS MEDICAMENTOS .....	426

Janine Siqueira Nunes  
Pedro Victor Rodrigues da Silva  
Jaqueline Siqueira Nunes  
Rodrigo Ribeiro Alves Caiana  
Juliano Carlo Rufino Freitas

CAPÍTULO 30 .....	437
PERFIL QUÍMICO E ATIVIDADE FUNGICIDA DA NANOEMULSÃO INCORPORADA COM O ÓLEO ESSENCIAL DE <i>BA-HAR</i> .....	437

Maria Giullia Alves Carneiro Felizardo  
Thaylanna Pinto de Lima  
Thércia Gabrielle Teixeira Martins  
João Pedro Mesquita Oliveira  
Nestor Everton Mendes Filho  
Victor Elias Mouchrek Filho  
Gustavo Oliveira Everton

CAPÍTULO 31 .....	453
A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE ESTATÍSTICA COM UM RECORTE PARA A PESQUISA QUALITATIVA NO CAMPO EDUCACIONAL .....	453

**DOI 10.47402/ed.ep.c202166931966**

Meiri das Graças Cardoso  
Leonardo Sturion  
Paulo Jorge Dias Filho

CAPÍTULO 32 .....	467
EXTRAÇÃO DO INSETICIDA CARBARIL EM CASCA E POLPA DE BANANA EMPREGANDO A ESL-PBT .....	467

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202157532966**

Bruno Bernardes de Menezes  
Adilson Correia Goulart  
Alessandra Timóteo Cardoso  
João Paulo Victorino Santos  
Mansuêmia Alves Couto de Oliveira  
Simone Machado Goulart

<b>CAPÍTULO 33</b> .....	484
UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO ADSORVENTES DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	484

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202160233966**

Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti  
Antônio Demóstenes de Sobral  
Chesque Cavassano Galvão  
Iasmin Tenório Santiago  
José Alexandre de Araújo  
Mariângela Inácio Marques  
Alexandre Augusto Santos de Melo  
Maria Jaciara Fernandes de Melo Silva

<b>CAPÍTULO 34</b> .....	502
CÁLCULO DE MODOS ACÚSTICOS NO INTERIOR DE JÚPITER.....	502

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202161434966**

Luiz Gabriel Souza de Oliveira  
Natália Valadares de Oliveira  
Alexandre Conceição Pasti

<b>CAPÍTULO 35</b> .....	519
OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS A BASE DE NIOBATO DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN) COM PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES: CONTRIBUIÇÃO PARA INOVAÇÃO TECNOLÓGICA NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS .....	519

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202150935966**

Raimison Bezerra de Assis  
Tércio Graciano Machado  
Carlos Alberto Paskocimas  
Maurício R. B. Delmonte  
Fabiana Villela da Motta

<b>CAPÍTULO 36</b> .....	528
CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE RENOVÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE ZEÓLITA Y: ESTABILIDADE TÉRMICA.....	528

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202151436966**

Ângela da Costa Nogueira  
Thiago Rodrigo Barbosa Barros  
Thianne Silva Batista Barbosa  
Meiry Gláucia Freire Rodrigues

<b>CAPÍTULO 37</b> .....	541
INOVAÇÃO E PATENTES NO BRASIL: UMA ABORDAGEM COM ENFOQUE NO SETOR QUÍMICO .....	541

**DOI: 10.47402/ed.ep.c202157937966**

Diégina Araújo Fernandes  
Edilene Dantas Teles Moreira  
Elizabeth Almeida Lafayette  
Yanna Carolina Ferreira Teles

CAPÍTULO 38 .....	559
CONSTITUINTES QUÍMICOS E ATIVIDADE LARVICIDA FRENTE <i>Aedes aegypti</i> DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE <i>Citrus limettoides</i> TANAKA (LIMA) .....	559

Ana Patrícia Matos Pereira  
Paulo Victor Serra Rosa  
Liane Batista da Cruz Soares  
Ari Pereira de Araújo Neto  
Ricardo Teixeira de Sousa  
Yramara de Araújo Silva  
Thayson Rodrigues Lopes  
Gustavo Oliveira Everton

CAPÍTULO 39 .....	574
PERFIL QUÍMICO, ATIVIDADE LARVICIDA IN VITRO FRENTE <i>Aedes aegypti</i> ÓLEO ESSENCIAL DE <i>Lippia alba</i> .....	574

Thércia Gabrielle Teixeira Martins  
Yramara de Araújo Silva  
Ricardo Teixeira de Sousa  
Thayson Rodrigues Lopes  
Ari Pereira de Araújo Neto  
Liane Batista da Cruz Soares  
Paulo Victor Elias Serra Rosa  
Gustavo Oliveira Everton

CAPÍTULO 40 .....	586
ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE <i>Psidium</i> <i>guajava</i> (GOIABA).....	586

Thércia Gabrielle Teixeira Martins  
Yramara de Araújo Silva  
Ricardo Teixeira de Sousa  
Thayson Rodrigues Lopes  
Ari Pereira de Araújo Neto  
Liane Batista da Cruz Soares  
Paulo Victor Elias Serra Rosa  
Gustavo Oliveira Everton

CAPÍTULO 41 .....	595
DESENVOLVIMENTO DE MANIPULAÇÃO DE OBJETOS GEOGRÁFICOS DELIMITADORES DE ÁREA DE MUNICÍPIOS EM UM SISTEMA DE INFORMAÇÕES AMBIENTAL .....	595

Vania Elisabete Schneider  
Adriano Gomes da Silva





# CAPÍTULO 1

## DETERMINAÇÃO DAS EMISSÕES DE MONÓXIDO DE CARBONO DE FONTES MÓVEIS NA REGIÃO DO CENTRO COMERCIAL DE CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

[Maria Eduarda Bezerra Silva](#), Graduanda do Curso Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Ana Cristina Silva Muniz](#), Professora Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[André Luiz Figueira de Brito](#), Professor Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Mateus Andrade Santos da Silva](#), Graduado do Curso Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Emilly Tuany do Nascimento Silva](#), Graduanda do Curso Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

### RESUMO


O crescimento urbano tem causado fortes alterações climáticas, gerando poluentes atmosféricos em excesso. Nesse contexto, as fontes móveis de poluição representam o principal percussor dessa problemática. Gases nocivos como o monóxido de carbono (CO) necessitam de monitoramento e controle contínuo. O presente trabalho teve como objetivo determinar e analisar as concentrações desse gás (CO) presentes na cidade de Campina Grande, Paraíba, tendo como metodologia, o monitoramento do monóxido de carbono tanto em vias abertas, quanto diretamente do cano de escape de ônibus coletivos. Para realizar as medições, utilizou-se um analisador portátil de gases. Após a coleta dos dados, foi obtida, para as vias abertas, uma concentração média de CO igual a 2.34 ppm, enquanto que para a análise direta dos ônibus, foi obtida uma concentração igual a 49 ( $\pm 17.46$ ) ppm. Esses valores médios permitiram encontrar valores absolutos para o Índice de Qualidade do Ar (IQA), usando o CO como parâmetro, tendo como resultado para a primeira forma de análise, um valor absoluto igual a 40, e para a segunda, 401.46, correspondendo a classificação “boa” e “crítica”, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** monóxido carbono, fontes móveis.

### INTRODUÇÃO

Os efeitos da poluição atmosférica levam a degradação da qualidade do ar, pois representa um importante fator de ameaça à saúde humana, especialmente nos centros urbanos. Segundo Lima et al. (2020), a qualidade do ar é uma questão ambiental e social complexa que inclui fatores como parâmetros meteorológicos, clima, condições socioeconômicas e principalmente fontes antropogênicas de emissões.

Dentro desse âmbito destacam-se como fonte de poluição atmosférica as emissões antropogênicas estacionárias e móveis. As fontes estacionárias são aquelas fixas, que ocupam




uma área limitada do espaço, por exemplo, indústrias. Enquanto que as fontes móveis são todas que têm a capacidade de locomoção, por exemplo, os meios de transporte automotores, que liberam poluentes através da queima de combustíveis fósseis (SANTOS, 2017).

O binômio poluição atmosférica-qualidade do ar tem levantado notoriedade pelo fato dos veículos automotores serem os maiores responsáveis pela emissão de gases poluentes, considerando que o maior aglomerado de veículos acontece nas cidades de grande e médio porte. Conforme Leandro e Angeoletto (2017) em muitas cidades do Brasil e do mundo, a frota de veículos apresenta maior efeito degenerativo da qualidade ambiental do que a própria indústria. Isso ocorre devido uma série de fatores, como crescimento da renda média da população (mais renda, mais veículos), subsídios econômicos para a aquisição de veículos e a queda da oferta de transporte público de qualidade.

Cabe salientar que a quantidade de poluentes emitidos pelos veículos automotores depende de vários fatores, tais como o tipo de motor, sua regulagem, manutenção e modo de dirigir. A maioria dos poluentes lançados na atmosfera é proveniente do processo de combustão dos veículos. Os veículos automotivos utilizam motores de combustão interna e são classificados em duas categorias: Motor de Ciclo Otto e Motor de Ciclo Diesel. Estes motores apresentam diferenças quanto ao funcionamento, à robustez, às relações de compressão de ambos, ao sistema de introdução de combustível e à ignição. Nos veículos movidos à gasolina (Ciclo Otto), as emissões se dividem entre o escapamento, o cárter, o carburador (quando for o caso) e o tanque de combustível. Nos veículos movidos a diesel, as emissões se concentram no escapamento, com predominância de material particulado orgânico sob a forma de fumaça. Além disto, os veículos podem poluir mesmo sem estar em funcionamento, pois com o motor desligado ocorre evaporação de combustível pelo suspiro do tanque e no sistema de carburação do motor, sendo grande parte desses vapores lançados para a atmosfera (ZANOLLI, 2015).

Segundo Teixeira (2008) apud Lima et al. (2015), em regiões congestionadas, o tráfego de veículos responde por cerca de 90% das emissões de monóxido de carbono (CO). O CO, gerado principalmente por fontes móveis é bastante utilizado como indicador para caracterizar a qualidade do ar em determinado ambiente.

Nesse contexto, o aumento da frota de veículos cujos combustíveis são a gasolina e a diesel tem incrementado as principais fontes produtoras de gases poluentes responsáveis pela má qualidade do ar, trazendo discussões, no âmbito internacional, ao considerar os agravos à saúde decorrentes da exposição aos poluentes atmosféricos (SILVA et al., 2017).




No Brasil, o caso é intensificado pelo fato das rodovias serem os principais meios de locomoção, ou seja, há intenso uso de veículos automotores. Além disso, as crescentes taxas de urbanização, a deficiência de políticas públicas de transporte em massa, o crescimento econômico, inclusive com incentivos à produção e ao consumo de veículos, tem implicado num aumento expressivo da motorização individual (PROCONVE, 2013).

Além do crescimento, a idade veicular representa outro fator que influencia diretamente nas emissões de poluentes atmosféricos. Isso acontece, pois conforme Oliveira (2009), com o envelhecimento do veículo, e o aumento de sua quilometragem, ocorre uma tendência natural de aumento das emissões ocasionada por uma degradação dos equipamentos de controle de poluentes. Aliado a isso, a frequência e o tipo de manutenção dispensada aos veículos por seus proprietários podem afetar, não somente os motores e dispositivos de segurança, como também, os equipamentos de controle de emissão.

A frota veicular no Brasil é bem diversificada, por exemplo, no Estado da Paraíba, conforme o Departamento Nacional de Trânsito da Paraíba (DENATRAN, 2020), mais de 50% da frota veicular encontra-se com idade entre 6 e 15 anos, enquanto que o restante está distribuído em veículos com até 5 anos (19,88%), os que poluem menos e 26,16% para os veículos com mais de 15 anos de uso. Esses últimos contribuindo mais para a poluição atmosférica.

Conforme os últimos censos realizados pelo DENATRAN/PB (2020), em Campina Grande, por exemplo, a quantidade de automóveis sofreu um crescimento razoável. Mais especificamente, no ano de 2011, Campina Grande contava com uma frota veicular de 113.477. Já em 2020, o número subiu para 195.806, o que contabiliza um aumento de 72,55% na frota automobilística. Ao analisar a frota veicular da cidade de Campina Grande, Paraíba, especificamente, observa-se que, de um total de 195.806 veículos, 56.551 estão acima de 15 anos de uso, o que representa 28,88% desse total.

Dentro dessa perspectiva, inclui-se o monóxido de carbono (CO). O CO é responsável por inúmeros efeitos negativos à saúde, apresentando alta afinidade com a hemoglobina (Hb), componente das células hemácias e responsável pelo transporte de Oxigênio (O<sub>2</sub>) no corpo. O CO e a Hb formam o complexo Carboxihemoglobina (COHb), o qual impede que o O<sub>2</sub> se ligue à Hb e seja distribuído pelo corpo. Níveis elevados de COHb podem ocasionar diminuição da percepção, da acuidade visual, vertigem, cefaleia, náuseas, vômitos, Infarto Agudo do Miocárdio e, em elevadas concentrações, pode causar morte por asfixia (SILVA et al., 2017).



Ferreira (2016) realizou um estudo como forma de avaliar a emissão de CO na cidade de Juiz de Fora, Minas Gerais (MG), o qual foi subdividido em cinco etapas, destacando-se a análise do Índice de Qualidade do Ar (IQA), comparando-o com as emissões monitoradas. A partir do estudo, foi perceptível a influência de diversos fatores nas medições, tais como: horários de medição e fluxo dos automóveis, visto que a maior emissão de CO encontrada foi em horário de pico comercial, valendo ressaltar, também, o agravante de congestionamentos, o que reduz a velocidade média da pista, tendo a consequente liberação de mais poluente. Quanto a análise do IQA, foi possível observar um agravamento da qualidade do ar em vias mais estreitas e com alto fluxo de automóveis.

Desse modo, considerando que no Brasil, conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), em 2010, a população do Brasil era de 190.732.694 pessoas, das quais cerca de 84% (160.879.708 pessoas) viviam em zonas urbanas e que o IBGE (2021), em 2020, estimou uma população de 211.755.692 pessoas; tem-se um perfil desanimador. Haja vista, segundo o Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN, 2020), a frota veicular do Brasil, ser de 107.948.371 veículos, dos quais 58.016.405 ( $\approx 53,75\%$ ) eram de automóveis de passeio, 23.862.010 motocicletas ( $\approx 22,10\%$ ) contra 660.394 ônibus ( $\approx 0,612\%$ ) e 25.409.562 ( $\approx 23,54\%$ ) distribuídos entre camionetas, micro-ônibus, utilitários, quadriciclos e outros. Portanto, fazendo a relação número de habitantes por automóvel, em 2020 o Brasil tinha 1 automóvel para cada 3,65 habitantes; 1 moto para cada 8,87 habitantes e 1 ônibus para cada 320,65 habitantes.

Ao analisar Campina Grande, segundo o IBGE (2020), a população da cidade foi estimada em 411.807 habitantes, enquanto que (conforme DENATRAN, 2020) o número total de veículos era de 195.806; representando 13,89% da frota veicular do Estado, dos quais 92.238 ( $\approx 47,11\%$ ) eram automóveis de passeio, 59.499 motocicletas ( $\approx 30,39\%$ ) contra 908 ônibus ( $\approx 0,464\%$ ) e demais 43.161 ( $\approx 22,04\%$ ), distribuídos entre camionetas, micro-ônibus, utilitários, quadriciclos e outros. Assim sendo, fazendo a comparação entre o número de habitantes por automóvel, em 2020 Campina Grande tinha 1 automóvel para cada 4,46 habitantes; 1 motocicleta 6,92 habitantes e 1 ônibus para cada 453,53 habitantes.

Portanto, levando em conta que as emissões de gases poluentes tem sido nas últimas décadas, um assunto de grande destaque nas discussões de impactos ambientais. Assim como considerando que o transporte público não recebe os devidos investimentos, com a frota de veículos cada vez maior e a de ônibus cada vez menor e antiga, a presente pesquisa se insere, pois objetivou monitorar e analisar as concentrações do monóxido de carbono (CO) emitidas

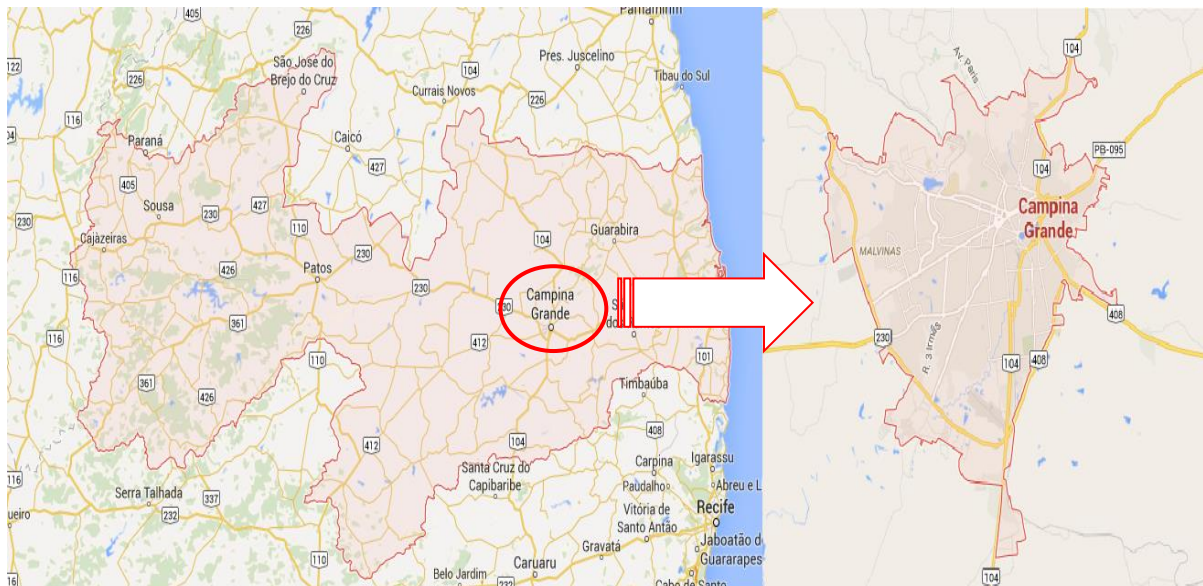


nas principais vias centrais do comércio e por ônibus urbanos da cidade de Campina Grande, Paraíba.

## METODOLOGIA

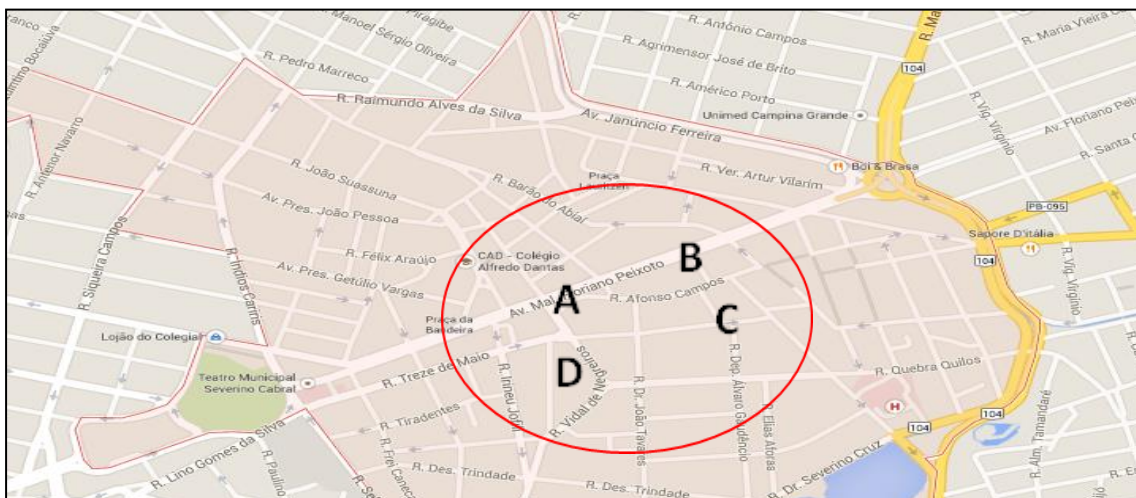
O presente trabalho foi realizado no Centro Comercial da Cidade de Campina Grande (Latitude: 07° 13' 50" S; Longitude: 35° 52' 52" W e Altitude: 551 m), Paraíba, com o apoio logístico e de infraestrutura do Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), no Campus Sede da Universidade Federal de Campina Grande. Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados o mapa da cidade e da região de monitoramento do CO.

Figura 1 – Mapa da localização da Cidade de Campina Grande, Paraíba.



Fonte: Google Maps (2018).

Figura 2 – Mapa área comercial monitorada de Campina Grande, PB



Fonte: Google Maps (2018).

A distribuição do número e locais dos pontos de amostragem seguiu o princípio da população afetada, meio ambiente do entorno, fontes de magnitudes das possíveis emissões e recursos econômicos, humanos e técnicos, assim como fácil acesso e ausência de obstáculos, conforme sugerido por JORQUERA (2003).

O monitoramento do CO foi realizado de duas formas, nas vias abertas, com passagem contínua de automóveis. E nos pontos de ônibus coletivos, na saída do cano de escape. O monitoramento nas vias abertas seguiu recomendações de BORJA (2003), onde foram traçadas áreas circulares de 2 km de raio, incluídas em 5 leituras do teor de monóxido de carbono durante o tempo de 1 hora, dentro dos Setores A, B, C e D (BORJA, 2003). Enquanto que o monitoramento na saída do cano de escape foi realizado por um minuto, conforme sugerido por SILVA et al. (2019).

Para o monitoramento foi usado um detector portátil de multigases “Dräger X-am 7000<sup>®</sup>”, um detector modular, a prova d’água e de impactos. Um equipamento capaz de trabalhar em temperaturas de -20 a +55 °C, pressão de 700 a 1300 hPa, umidade de 10 a 95% u.r., sensor eletroquímico, capacidade de monitoramento de até 24 horas e possuindo um *ranger* de 0 a 2000 partes por milhão (ppm) para quantificação de CO (TECHNICAL HANDBOOK DRAGER, 2013). A Figura 3 apresenta o equipamento.

Figura 3 – Foto do detector portátil de multigases “Dräger X-am 7000<sup>®</sup>”.



Fonte: Technical Handbook Drager (2013).

Esse equipamento possui uma bomba interna de alta potência que retira amostras de gases através de uma mangueira de 45 m. A operação da bomba é continuamente monitorada, e o alarme soa, caso a vazão seja muito baixa. A sua memória interna registra até 3000 conjuntos de valores, registrando-se um conjunto por minuto. Os dados podem ser transmitidos e avaliados em um PC utilizando uma interface infravermelha (TECHNICAL HANDBOOK DRAGER, 2013).

Após cada tomada de leitura de cada ponto de amostragem (em vias abertas e cano de escape de ônibus), os resultados foram encaminhados para análise de variância (ANOVA) a 95 % de confiança no *Software Minitab 17.0*<sup>®</sup> (2014), usando o planejamento *one-way* a 95% de confiança.

Utilizou-se o planejamento *one-way* baseando-se na variação devido aos tratamentos (cada setor de amostragem) com a variação devida ao acaso. As hipóteses para realização dos cálculos estatísticos foram:

- *Hipótese de nulidade ( $H_0$ ):* não há diferença significativa dos resultados de monóxido de carbono para os diferentes setores de amostragens a  $\alpha = 0,05$  de significância;

- *Hipótese alternativa ( $H_1$ ):* há diferença significativa dos resultados de monóxido de carbono para os diferentes setores de amostragens a  $\alpha = 0,05$  de significância.

Todas as quantidades calculadas são apresentadas em uma tabela de análise de variância (Tabela 1).

Tabela 1. Anova para um experimento inteiramente ao acaso.

Fontes de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadro Médio	Teste $F$
Tratamento Resíduo	$k - 1$ $k(r - 1)$	$SQ_{\text{TRATAMENTO}}$ $SQ_{\text{RESÍDUO}}$	$k - 1$ $k(r - 1)$	$QM_{\text{TRATAMENTO}}$ $QM_{\text{RESÍDUO}}$	$F_{\text{CALCULADO}} = \frac{QM_{\text{TRAT}}}{QM_{\text{RESÍDUO}}}$
Total	$k.r - 1$	$SQ_{\text{TOTAL}}$	$k.r - 1$		

Nota: 1 – significativamente diferente ( $p < 0,05$ ); 2 – não significativo ( $p \geq 0,05$ ).

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003) e MINITAB 17.0<sup>®</sup> (2014).

A Tabela 1 mostra que se pode encontrar um valor de  $p$  (probabilidade com  $\alpha = 0,05$ ) para a estatística de teste conforme critério de decisão:

- Se  $p < 0,05$  as médias são significativamente diferentes a 5%, ou seja, as médias são desiguais ( $H_0$  não é verdadeira);
- Se  $p > 0,05$  as médias não são significativamente diferentes a 5%, ou seja, as médias são iguais ( $H_0$  é verdadeira).

Desse modo a Anova informa se existe diferença significativa de resultados para o teor de CO nos setores A, B, C e D do monitoramento de CO nos pontos de coletas medidos, no município de Campina Grande, PB.

Em seguida, foram observados se os resultados encontrados estavam de acordo com os parâmetros do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1990), ou seja, para amostragem de 1 hora, o máximo aceitável de 35 ppm.

Posterior ao monitoramento do teor de CO, foi sendo realizado o cálculo do índice de qualidade do ar (IQAr) objetivando observar se as magnitudes CO coletadas estão dentro dos padrões exigíveis pela norma do CONAMA (1990), para isso usou-se a Equação (1) descrita por LISBOA e KAWANO (2007):

$$\text{Índice}(p) = \left( \frac{\text{Índice}_{\text{final}} - \text{Índice}_{\text{inicial}}}{\text{Conc.}_{\text{final}} - \text{Conc.}_{\text{inicial}}} \right) \times (\text{Conc.}_{\text{medida}} - \text{Conc.}_{\text{inicial}}) + \text{Índice}_{\text{inicial}} \quad (1)$$

em que, Índice (p): índice para o poluente p; conc. medida: concentração média medida do poluente p; conc. inicial: valor mínimo da faixa de concentração onde o poluente p se encontra; conc. final: valor máximo da faixa de concentração onde o poluente p se encontra; Índice inicial: valor do IQAr mínimo da faixa onde o poluente p se encontra; Índice final: valor do IQAr máximo da faixa onde o poluente p se encontra.

Depois de calculado o IQAr, o mesmo foi classificado e avaliado conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Estrutura do índice de qualidade do ar (CO).

Qualidade	Índice	Níveis de cautela sobre a saúde	CO (ppm)
Boa	0– 40	Seguro à saúde	0 - 4,5
Regular	41 – 100	Tolerável	4,6 – 9,0
Inadequada	101 – 199	Insalubre para grupos sensíveis	9,1 – 15,0
Má	200 – 299	Muito insalubre (nível de atenção)	15,1 – 30,0
Péssima	300 – 399	Perigo (nível de alerta)	30,1 – 40,0
Crítica	400 ou maior	Muito perigoso (nível de emergência)	Maior que 40,0

Fonte: Resolução CONAMA 03/1990.

O Quadro 1 classifica a qualidade do ar a partir das concentrações dos poluentes registrados no período em cinco diferentes níveis, que variam entre boa e péssima e que retratam quais os riscos e efeitos adversos para a saúde da população exposta.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

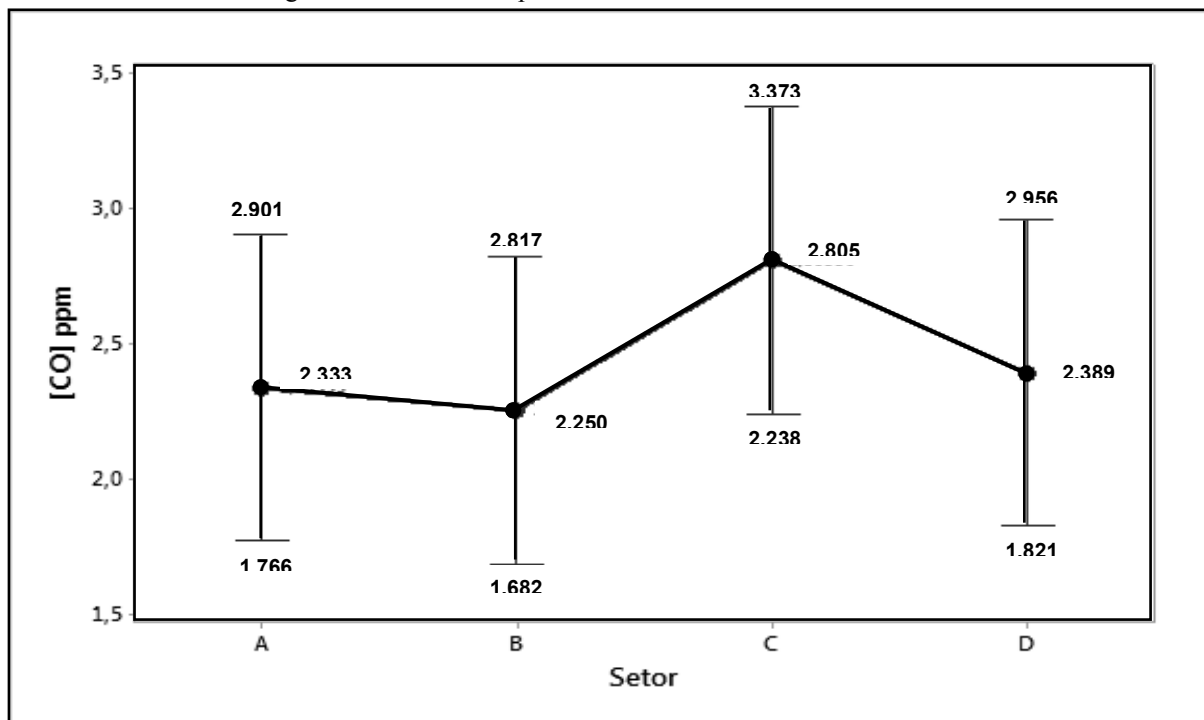
Neste item estão apresentados e discutidos os resultados da presente pesquisa. A análise descritiva dos dados, bem como o perfil das concentrações de CO coletadas na cidade de Campina Grande, PB. Assim como o IQAr dessas concentrações. O monitoramento ocorreu no decorrer dos meses de outubro, novembro e dezembro de 2018 e março de 2019. Os dados estão apresentados através de gráficos e tabelas (gerados no software Minitab 17.0<sup>®</sup>) com suas respectivas discussões.



## MONITORAMENTO DE CO EM VIAS ABERTAS

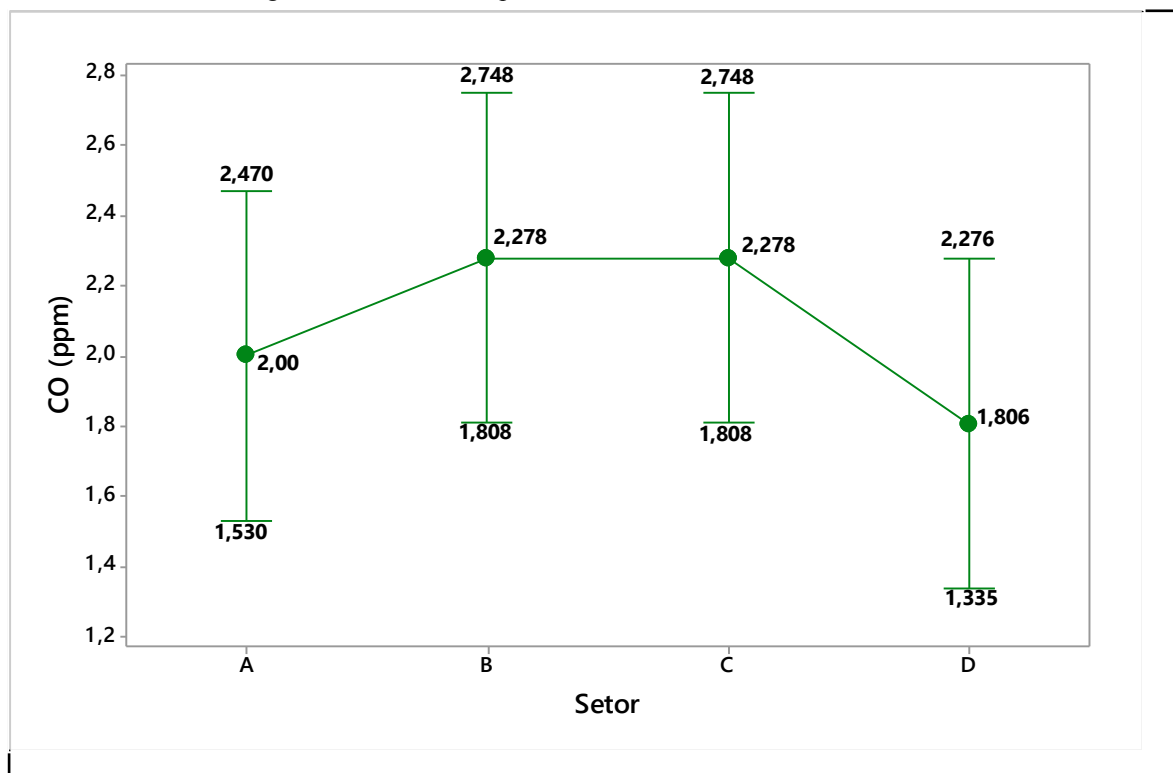
Nas Figuras 3, 4 e 5 estão apresentadas as médias e desvios-padrões para os setores A, B, C e D para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2018, respectivamente.

Figura 3 – Gráfico Box plot de CO do mês de outubro de 2018.



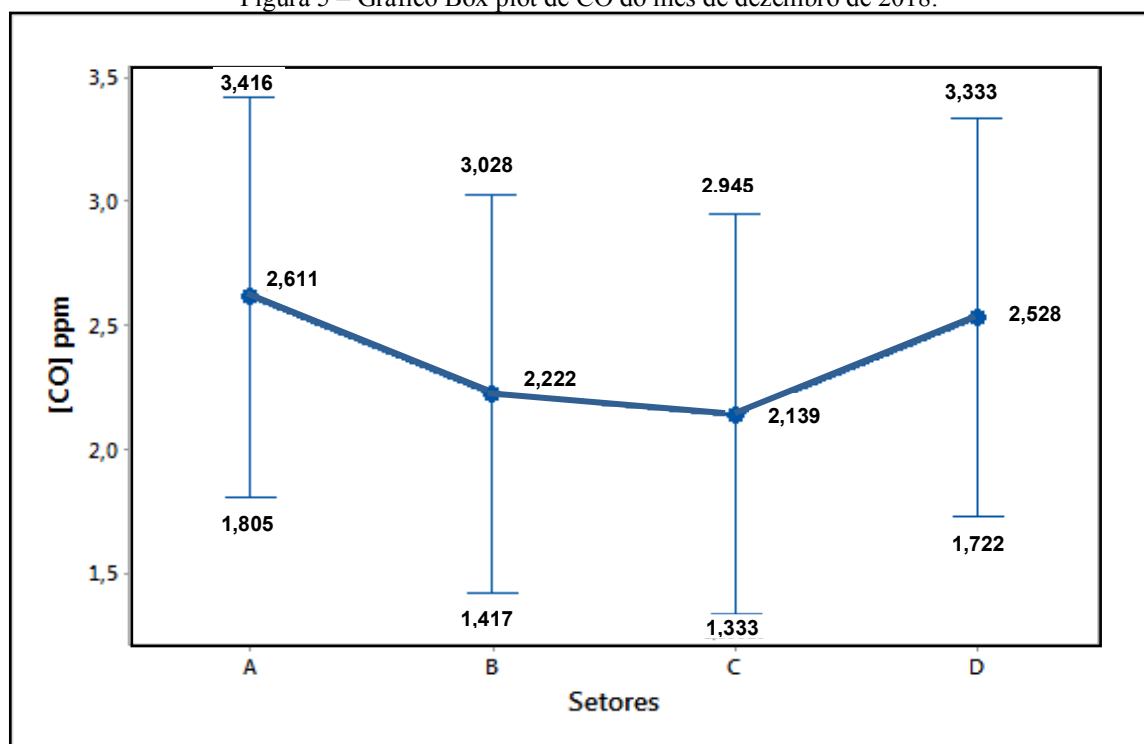
Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Figura 4 – Gráfico Box plot de CO do mês de novembro de 2018.



Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Figura 5 – Gráfico Box plot de CO do mês de dezembro de 2018.



Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Os gráficos de *Box plots* apresentados nas Figuras 3, 4 e 5 foram plotados em um intervalo de confiança de 5%. Conforme as médias pontuais para os Setores A, B, C e D, foram obtidas médias gerais de CO de 2,444; 2,090 e 2,375 ppm, respectivamente para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2018.

Considerando que a média e o desvio padrão são medidas descritivas que não medem se ocorreu diferença significativa entre magnitudes encontradas nos Setores A, B, C e D foi realizada a ANOVA a 5% de significância.

Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão apresentados os resultados da ANOVA, segundo o planejamento experimental *One-way*.

Tabela 2 - Anova do planejamento One-way do CO do mês de outubro 2018.

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadro Médio	Teste <i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento	0,9491	3	0,3164	0,35	0,787 ns
Resíduo	17,8981	20	0,8949		
Total	18,8472	23			

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ )

Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Tabela 3 - Anova do planejamento One-way do CO do mês de novembro 2018.

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadro Médio	Teste $F$	$P$
Tratamento	1,102	3	0,3673	0,83	0,494 ns
Resíduo	8,880	20	0,4440		
Total	9,981	23			

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ )

Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Tabela 4 - Anova do planejamento One-way do CO do mês de dezembro 2018.

Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadro Médio	Teste $F$	$P$
Tratamento	0,9572	3	0,3191	1,05	0,394 ns
Resíduo	6,0972	20	0,3049		
Total	7,0544	23			

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade ( $p > 0,05$ )

Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

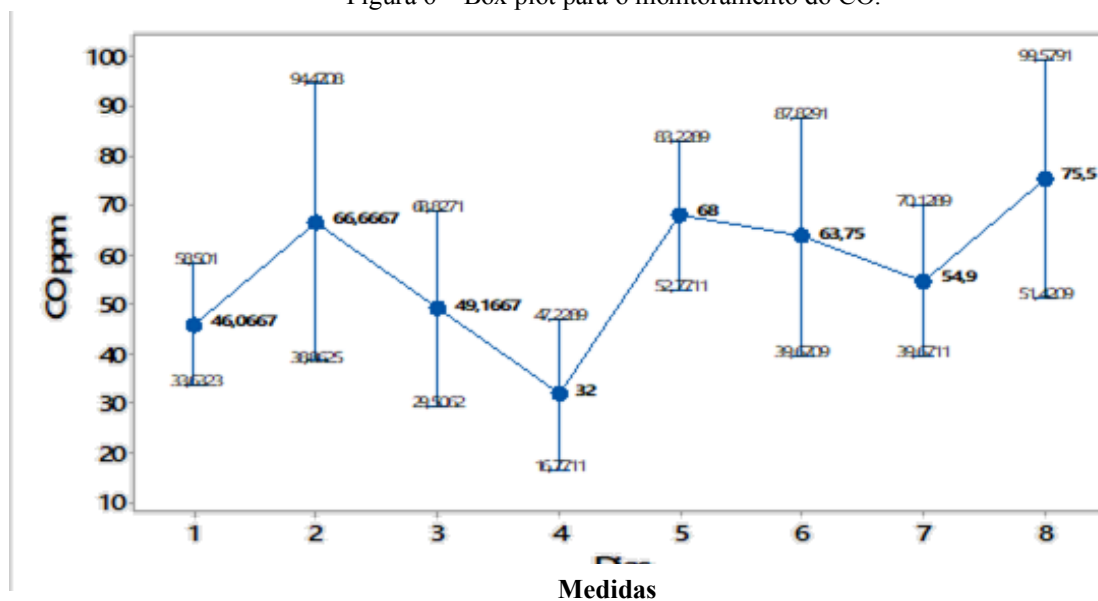
Com a aplicação da ANOVA para os meses de dezembro, fevereiro e maio de 2018; foram encontrados os valores de  $p$  0,787; 0,494; 0,394 para  $\alpha = 0,05$  com 3 e 20 graus de liberdade para dezembro, fevereiro e maio de 2018; respectivamente. Desse modo, foi aceita a hipótese de nulidade ( $H_0$ ), pois o  $p$  encontrado foi maior que o  $p$  a 5%. Logo, as magnitudes das concentrações das leituras do monitoramento nos Setores A, B, C e D não diferem entre si, ou seja, os resultados do monitoramento das vias abertas do centro comercial não mostraram magnitudes diferentes de CO.

Portanto, através do monitoramento da concentração de CO e da consequente medida do IQAr (conforme o Quadro 1 e na Equação (1)), no centro comercial da cidade de Campina Grande, foi possível verificar que nesse período, as localidades apresentaram uma baixa magnitude de CO e de IQAr, caracterizando-os adequados e dentro dos limites permissíveis dos padrões exigidos pela Resolução N<sup>o</sup> 03 de 28/07/1990 do CONAMA (valor máximo de 35 ppm para 1 hora de monitoramento), correspondendo a um IQAr classificado como qualidade do ar “BOA”.

## MONITORAMENTO DE CO NA SAÍDA DO CANO DE ESCAPE

Na Figura 6 está apresentado o gráfico do perfil médio da concentração do monóxido de carbono (CO), nos meses de outubro, novembro e dezembro de 2018 e maio de 2019 nos Setores monitorados.

Figura 6 – Box plot para o monitoramento do CO.



Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Portanto, a partir da Figura 6 é possível visualizar a ocorrência de uma elevada variação das concentrações de CO monitoradas. Isso pode ter ocorrido em razão dos diferentes tipos de ônibus coletivos (diferenças relativas a empresas diferentes, pontos de ônibus diferentes, espaço abertos, e, principalmente, manutenção e idade dos ônibus monitorados). Onde se destaca a idade do ônibus como fator de grande relevância, haja vista, segundo Oliveira (2009) e Zanolli (2015), a idade veicular representar um fator influente nas emissões atmosféricas, já que quanto mais antigo for um veículo automotivo, maior o desgaste das peças e componentes, afetando as características de eficiência do motor, provocando maior emissão de poluentes.

Outro fator que não deve ser esquecido é que os ônibus são movidos a diesel, concentrando as emissões no escapamento. Essas emissões de escapamento são os subprodutos da combustão lançados para atmosfera pelo cano de escape. Também deve ser salientado, conforme Zanolli (2015), o modo de operação. No regime de marcha lenta, o motor opera com uma mistura elevada de combustível, ou seja, um excesso de combustível em relação ao ar aspirado pelo motor, comprometendo a eficiência da combustão. Consequentemente, altas taxas de emissão de poluentes, elevação do consumo de combustíveis e dos tempos de viagem, prejudicando o bom funcionamento do motor.

Além disso, não houve um padrão a ser seguido para as amostragens, no que se refere ao horário de coleta, haja vista, que algumas foram realizadas em momentos com forte influência da energia solar e em outras já ao entardecer, representando uma variação de até 10 °C entre o horário mais quente e o mais frio. Além dessa variável, vale salientar também a



influência da taxa de ventilação, posto que quanto mais ventilado o dia, mais propício a dispersão do poluente no ar, o que dificulta a medição do CO. Já em dias de baixa ventilação, o gás tende a ficar mais próximo à superfície. Outra observação afirma que quanto mais veículos presentes, maiores os valores das concentrações de CO encontradas, tanto no que se refere às variações de temperatura, quanto ao fluxo veicular, conforme sugerido por FERREIRA (2016).

O gráfico de *Box plot* apresentado na Figura 6 refere-se a um intervalo de 5% de confiança. A partir do gráfico é possível notar uma concentração média de aproximadamente 49 ( $\pm 17,46$ ) ppm, que, apesar da grande variação entorno das mesmas, se justifica pela oscilação de tipos de empresas de ônibus, idade variável da frota que trafega nos locais estudados, assim como temperatura, taxa de ventilação, entre outros.

Desse modo, ao aplicar os dados contidos no Quadro 1 e na Equação (1) foi possível avaliar o IQAr para cada medição realizada, correspondendo a um valor igual a 401,46. Esse valor para o IQAr corresponde à classificação crítica, qualificação essa já esperada, uma vez que as medições do poluente foram realizadas diretamente da fonte emissora, tendo, portanto, um alto nível de CO no local.

Todavia, considerando que a média e o desvio padrão são medidas descritivas que não medem se ocorreu diferença significativa entre magnitudes encontradas nos locais de estudo, foi realizada a ANOVA a 5% de significância. A Tabela 5 contém os resultados da ANOVA, segundo o planejamento experimental *One-way*.

Tabela 5. ANOVA para o caso das quantidades de monóxido de carbono medidas.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste <i>F</i>	Teste <i>P</i>
Locais de monitoramento	7 51	9154 16763	1307,7 328,7	3,98	0,002
Total	58	25917			

Fonte: Dados da Pesquisa (2019).

Os resultados da Tabela 5 mostram que os locais de monitoramento das medidas de CO influenciaram nas respostas do teor de CO, pois o valor de *p* do fator analisado ( $p = 0,002$ ) foi menor que 0,05 ( $p < 0,05$  significativo a 5%) para os locais. Isso implica dizer que o teor de CO de cada local de monitoramento possui diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade, provando-se a hipótese alternativa ( $H_1$ ), haja vista, os pontos de ônibus coletivos desses lugares possuírem características próprias.

## CONCLUSÕES

Baseado dos resultados obtidos até então, é possível tirar algumas conclusões acerca deste trabalho:

- O monitoramento realizado nas vias abertas no centro comercial da cidade de Campina Grande apresentou uma concentração média final de 2,34 ppm de CO correspondentes aos meses de outubro, novembro e dezembro de 2018. Essa concentração média correspondeu a um IQAr classificando a qualidade do ar da cidade de BOA, indicando uma concentração de CO que não traz danos a saúde dos residentes nas áreas dos setores monitorados;
- A concentração média final de 2,34 ppm de CO em vias abertas demonstrou que mesmo da cidade possuindo um crescimento automobilístico crescente, apresentou um IQAr de CO que não representa risco a população, justificado pela uniformidade dos prédios no centro da Cidade, sem altas edificações, o que facilita a dispersão dos poluentes, podendo ser atribuído aos fatores de sotavento e barlavento;
- O monitoramento do CO nos canos de escapes dos ônibus urbanos apresentou um resultado médio de 49 ( $\pm 17,26$ ) ppm para os diferentes pontos de ônibus. Essa elevada variação deve levar conta inúmeros fatores, por exemplo, idade da frota, manutenção, horário de monitoramento e taxa de ventilação;
- A variação de  $\pm 17,26$  ppm do desvio-padrão foi corroborada pela análise de variância apresentada na Anova, já que o valor de  $p$  foi 0,002 ( $p < 0,05$ ) confirmando a diferença significativa a 5% de significância.
- Com relação ao IQAr foi encontrada uma classificação de IQAr “BOA” nas vias abertas, correspondendo a um valor absoluto de 40. Para o monitoramento de CO nos canos de escapes dos ônibus urbanos o IQAr foi classificado como “Crítica”, correspondente ao valor absoluto de 401,46.
- A classificação crítica atingida não significa, prioritariamente, que os locais medidos estão a níveis alarmantes e que necessitem de intervenção extrema, mas sim, que é uma qualificação característica para a medição do poluente diretamente da fonte emissora, considerando que em vias abertas o IQAr tem uma classificação boa, fazendo-se necessário um estudo das condições meteorológicas da dispersão do CO na atmosfera.

## REFERÊNCIAS

BORJA, V. **Vigilância dos efeitos da contaminação do ar na saúde –Experiência da zona Metropolitana da cidade do México**. In: CD-ROM: Gestão da Qualidade do Ar em Centros Urbanos. 2003.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Índice de Qualidade do ar**, 2013. Disponível em:<<https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>>. Acesso em: 28 de ago. de 2019.

CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 03 – padrões de qualidade do ar**. Brasil, 22 agosto 1990. Disponível em:<<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acesso em 14 fev. 2019.

DENATRAN - DEPARTAMENTO ESTADUAL DE TRÂNSITO DA PARAÍBA. **Frota de veículos da Paraíba**. Brasil, 2020. Disponível em:<<http://www.denatran.gov.br/frota.html>>. Acesso em: 26 de mar. de 2021.

DENATRAN - DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. **Frota de veículos do Brasil**. Brasil, 2020. Disponível em:<<http://www.denatran.gov.br/frota.html>>. Acesso em: 26 de mar. de 2021.

FERREIRA, M. C. C. Estimativa da poluição veicular e qualidade do ar nas principais vias do sistema viário da região central da cidade de Juiz de Fora – MG. **Revista do Departamento de Geografia**. Universidade de São Paulo, 2016.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo das cidades**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidades>. Acesso em: 26 de mar. de 2021.

JORQUERA, M. **Monitoramento da qualidade do ar**. . In: CD-ROM: Gestão da Qualidade do Ar em Centros Urbanos. 2003.

LEANDRO, D. S.; ANGEOLETTO, F. Poluição atmosférica em cidades médias: uma proposta de avaliação para Rondonópolis-MT. **Revista Espaço Acadêmico**, v.17, n.198, 2017.

LIMA, F. S.; MUNIZ, A. C. S; BRITO, A. L F. DE. **Qualidade do ar no semiárido paraibano: estudo de caso na cidade de Campina Grande, Paraíba**. In: Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido, I. Campina Grande, PB. 2016.

LIMA, J. R.; SALGADO, B. S. B.; CAVALCANTE, F. S. A.; OLIVEIRA, M. L. M.; ARAÚJO, R. S. **Avaliação da poluição atmosférica na área do distrito industrial de Maracanaú (CE), Brasil**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental.v.25 n.3. maio/jun 2020. 521-530. Disponível em<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522020000300521](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522020000300521)>. Acesso em 16 mar. 2020.

LISBOA, H. de M.; KAWANO, M. Controle da poluição atmosférica –monitoramento de poluentes atmosféricos. 2007. 70f. Apostila. (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MINITAB - MINITAB STATISCAL SOFTWARE. Version 17.0®. State College, Minitab Ins., 2014.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2ed. LTC editora. São Paulo, 2003, 463p.

OLIVEIRA, S. C. A, **Estudo das Emissões da Frota de Veículos Diesel e ciclo otto, sem conversores Catalíticos, nos municípios de Sorocaba e Votorantim**, 048e. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). São Carlos, 2009.

PROCONVE - PROGRAMA DE CONTROLE DA POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES. **Níveis de emissão de veículos novos brasileiros**. 2a ed. Brasília. 2013. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>. Acesso em: 20 mar. de 2019.

SANTOS, Camilla Fernanda Rocha Teles Tanzillo. **Análise de significância e caracterização de fontes estacionárias individualizadas visando o monitoramento atmosférico não radiológico no campus Ipen/CNEN-SP**. Orientador: Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires. 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em:<<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-23022018-094649/publico/2017SantosAnalise.pdf>>. Acesso em: 12 out. 2020.


SANTOS, Tailine Corrêa; CARVALHO, Vanessa Silveira Bareto; REBOITA, Michelle Simões. Avaliação da influência das condições meteorológicas em dias com altas concentrações de material particulado na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, Abril-Jun 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522016000200307](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522016000200307)>. Acesso em: 22 fev. 2021.

SILVA, A. S, MAIA, G. L, ALMEIDA, S. W. M. L, DALRI, B. M. C. R, MUNOZ, S. S, ROCHA, R. L. F, MENDES, C. O. M. A, ROBAZZI, C. C. L. M, Exposição ao monóxido de carbono: carboxihemoglobina e sintomas relatados por trabalhadores mototaxistas. **Revista Journal Health NPEPS**. V.2., n. 1, 2017. Disponível em:<<https://periodicos.unemat.br/index.php/jhnpeps/article/view/1845>>. Acesso em 15 de jul. de 2019.

SILVA, M. E. B.; MUNIZ, A. C. S.; BRITO, A. L. F de.; SILVA, M. A. S da.; SILVA, E. T. do N. **Determinação de monóxido de carbono em ônibus coletivos de campina grande, pb**. Anais IV CONAPESC... Campina Grande: Realize Editora, 2019. Disponível em: <<http://www.editorarealize.com.br/index.php/artigo/visualizar/56732>>. Acesso em: 15 abr. 2021.

TECHNICAL HANDBOOK DRÄGER X-AM 7000. **Multi-gas monitor – software 2.nm**. Dräger, 2013.

TEIXEIRA, E. C; FELTES, S; SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Química Nova**, Vol. 31, 2008.



Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000200010](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000200010). Acesso em: 25 abr 2019.

ZANOLLI, R. P, **Avaliação dos impactos ambientais gerados pelos automóveis na cidade de ilha solteira – SP**, 54f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais). Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2015. Disponível em:<<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/124505.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2019.



# CAPÍTULO 2

## SIG E BANCO DE DADOS RELACIONAIS E GEOGRÁFICOS: GERANDO MAPAS DINÂMICOS PARA GERENCIAMENTO DE HIDRÔMETROS EM CÁCERES-MT

DOI: 10.47402/ed.ep.c20214202966

[Wellington José da Silva Santos](#), Especialista em Banco de Dados, FAPAN  
[Antônio Carlos Pereira dos Santos Junior](#), Mestre em Ciências Ambientais, FAPAN

### RESUMO


O uso de recursos digitais para geração de representações geográficas agilizou o processo de confecção de mapas e desenhos e expandiu o seu uso para áreas além do âmbito estritamente técnico. Apesar disso, essas representações não têm acompanhado o dinamismo estabelecido pelos atuais sistemas de informação devido às limitações inerentes à natureza estática dos mapas e desenhos correntes. Visando contornar este impasse, o presente artigo que se aportou em pesquisa bibliográfica visa utilizar um Sistema de Informação Geográfica - SIG para geração de mapas e desenhos que sejam atualizados simultaneamente às alterações realizadas no sistema, proporcionando o gerenciamento de hidrômetros na cidade de Cáceres-MT. Para tanto, foram coletados dados geográficos e relacionais, analisados e inseridos em um banco de dados PostgreSQL capaz de trabalhar com ambos os tipos de dados. Para geração dos mapas, utilizou-se da aplicação QGIS (com suporte à linguagem SQL) para manipulação dos dados e geração dos mapas. Como resultado, o sistema permitiu a geração de mapas de diferentes temáticas e com níveis de informação, facilitando a contextualização e auxiliando na tomada de decisão por parte da autarquia de serviço de saneamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistemas de Informação Geográfica; Georreferenciamento; Banco de Dados Geográficos.

### 1 INTRODUÇÃO

O Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SNGRH) teve sua implantação ordenada pela Constituição de 1988. Em detrimento a esse princípio constitucional, foi promulgada a Lei nº 9.433, em 1997, que criou o SNGRH e instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos que tem como propósito assegurar a necessária disponibilidade de água, a utilização racional e integrada dos recursos e a prevenção e defesa contra eventos hidrológicos críticos. Esta política estabelece como fundamento, dentre outros, o respeito aos usos múltiplos e como prioridade o abastecimento humano e dessedentação animal em casos de escassez.

O Sistema de abastecimento de água para fins de consumo humano é constituído de instalações e equipamentos destinados a fornecer água potável a uma comunidade, dentre os segmentos que compõem o sistema destacam-se: captação, adução, tratamento, reservatórios e rede de distribuição. Dada a sua complexidade, é necessário lançar mão de meios de gestão



eficientes a fim de manter o controle e a qualidade da prestação dos serviços em todas as suas etapas.

Nas últimas décadas, tecnologias da informação têm sido uma forte aliada na gestão de empresas e negócios, públicos e privados, em diversas áreas de atuação, agilizando processos e poupando recursos, entre outros benefícios. Durante esse período, com a necessidade de se trabalhar com informações cada vez mais complexas, novos tipos de dados surgiram, passando a englobar não só números e textos, mas também documentos e arquivos multimídia.


Neste sentido, analisando na perspectiva do Serviço de saneamento de água e esgoto do município de Cáceres-MT, utiliza-se de recursos tecnológicos para automatização de processos administrativos (contábeis, jurídicos, atendimento, etc.), e para armazenamento e consulta de dados (cadastro de clientes, consumo hídrico, materiais e serviços, entre outros dados). Destaca-se que os dados relacionados a infraestrutura e o espaço geográfico, apesar de gerados através de ferramentas computacionais (aplicações CAD), são analisados através de mapas e desenhos estáticos (físicos ou digitais)

A expansão populacional e a ampliação das áreas urbanas tem lançado desafios ao serviço de abastecimento dado a necessidade constante de incremento da infraestrutura, especialmente dos reservatórios e da rede de distribuição até o consumidor final (hidrômetros), para atender às novas demandas da comunidade. Diante deste cenário, desenhos e mapas devem ser reformulados posteriormente para que as informações presentes estejam condizentes com o mundo real, logo, observa-se a necessidade constante de atualização deste tipo de dado acarretando em retrabalho e queda de produtividade.

Dessa forma, o presente projeto visa propor uma nova abordagem para elaboração e análise de mapas e desenhos da rede de água do sistema de saneamento municipal sincronizados com os dados armazenados no banco de dados PostgreSQL, utilizando-se do conceito de mapas dinâmicos gerados com o auxílio da aplicação QGIS. Neste experimento, serão gerados mapas com informações referente à posição e o estado dos hidrômetros distribuídos dentro do perímetro urbano do município de Cáceres-MT, sendo as coordenadas geográficas cadastradas na base de dados e as condições dos hidrômetros inseridas e alteradas em tempo real pelo setor operacional da referida empresa.

## **2 SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS**

Um Sistema de Informações Geográficas (SIG, ou GIS - *Geographic Information System*) é um complexo conjunto de ferramentas para coletar, armazenar, recuperar,



transformar e visualizar dados sobre o mundo real (BURROUGH, 1986, s.p. *apud* CÂMARA *et.al.*, 2001, p. 43).

Dependendo do interesse de uma aplicação específica, um SIG pode ser utilizado como uma aplicação de um banco de dados espacial (armazenamento de dados), uma ferramenta, uma tecnologia, uma fonte de informação ou uma ciência (ciência da informação espacial) (RAJU, 2013, p. 06).

Segundo Francisco (2017), aplicativos usados em geoprocessamento não desempenham funções de SIG, apenas operações específicas sobre a base de dados. Dentre os aplicativos, destacam-se os softwares CADs (*Computer-Aided Design*<sup>1</sup>), PDI<sup>2</sup> e MNT<sup>3</sup>.

Para Raju (2013), os objetivos dos SIGs são: maximizar a eficiência do planejamento e da tomada de decisão, fornecer meios eficientes para distribuição e manipulação de dados, eliminar base de dados redundantes, possibilitar a integração de informações de várias fontes, realizar consultas e análises complexas envolvendo dados geográficos referenciados para gerar nova informação.

## 2.1 QGIS

QGIS (*Quantum GIS*) é um aplicativo profissional SIG Livre e de Código Aberto que permite criar, editar, visualizar, analisar e publicar informações geoespaciais. Construído a partir de Software Livre e de Código Aberto – *Free and Open Source Software* (FOSS) – e licenciado segundo a Licença Pública Geral GNU, o QGIS é um projeto oficial da *Open Source Geospatial Foundation* (OSGeo) e diferente dos softwares privados não possui nenhum formato de arquivo desenvolvido exclusivamente, mas suporta dados vetoriais (*shapefiles*, GRASS, PostGIS, MapINFO, SDTS, GML e a maioria dos formatos suportados pela biblioteca OGR), raster (TIFF, ArcINFO, raster de GRASS, ERDAS, e a maioria dos formatos suportados pela biblioteca GDAL) e bases de dados (PROJETO QGIS, 2020, s.p.).

---

<sup>1</sup> Desenho Auxiliado por Computador, sistemas que facilitam a elaboração de projetos de engenharia e arquitetura.

<sup>2</sup> Processamento Digital de Imagens, sistemas que executam operações de tratamento através da análise estatística em imagens de sensoriamento remoto.

<sup>3</sup> Modelos Numéricos de Terreno, sistemas que geram uma superfície contínua representando a distribuição espacial de uma grandeza.

Além de ferramentas de criação e manipulação de mapas e dados espaciais, o aplicativo QGIS contém recursos para conexão e gerenciamento de banco de dados, garantindo integração com os principais sistemas da atualidade (PostGres, Oracle, SQL Server, etc.).

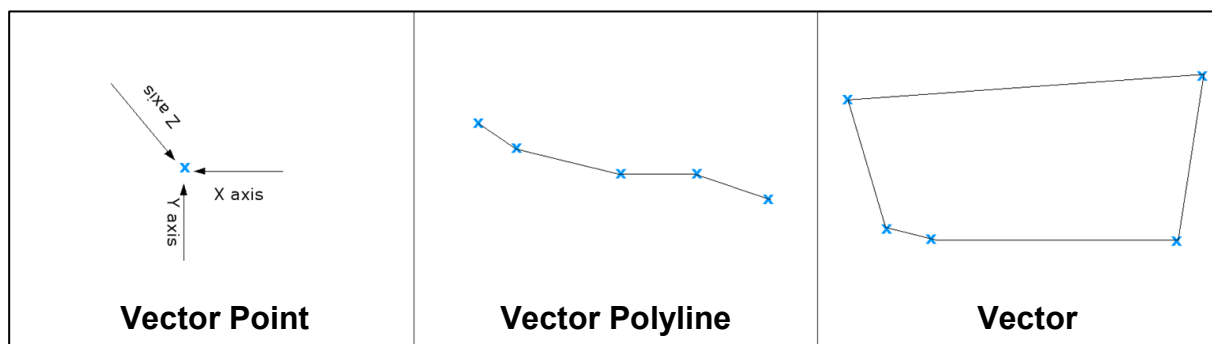
De acordo com Ferreira e Queiroz (2006) estrutura de dados em banco de dados espaciais possuem dois formatos primários de arranjo ou apresentação: vetorial (*vector*) e matricial (*raster*).

### 2.1.1. MODELO VETORIAL (*VECTOR*)

Um vetor é a reprodução gráfica de feições do mundo real dentro do ambiente SIG em forma de mapa (FIRKOWSKI, 2020, p. 04).

Uma feição é traçada usando geometria através de um ou mais vértices conectados entre si. A partir de um único vértice, uma feição de ponto (*vector point*) é obtida. Uma feição de linha (*vector polyline*) é gerada quando a geometria se constitui de dois ou mais vértices e o primeiro e o último vértice não são iguais. Para formar um polígono fechado (*vector polygon*), há três ou mais vértices presentes, sendo o último vértice igual ao primeiro (QGIS DOCUMENTATION, 2020, s.p.).

**Figura 01:** Representação de vetores de acordo com a disposição das feições.

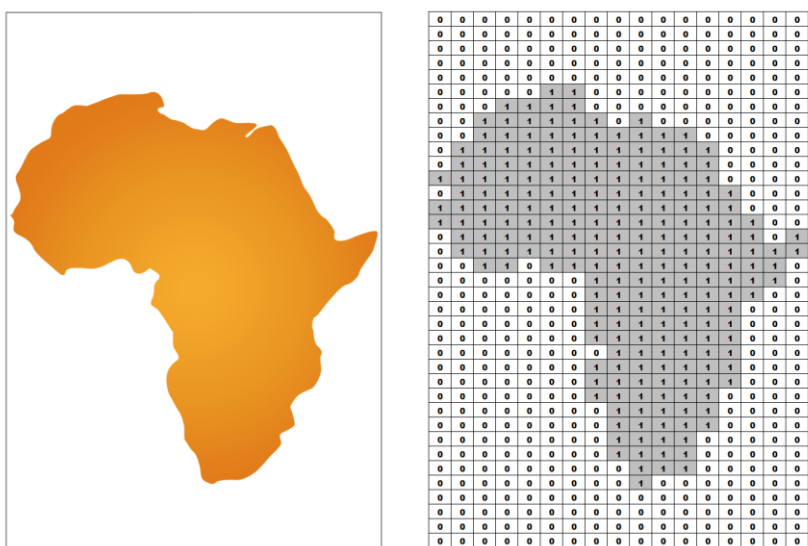


Fonte: Adaptado de QGIS DOCUMENTATION (2020).

### 2.1.2. MODELO MATRICIAL (*RASTER*)

Dados *rasters* são constituídos de uma grade de células (*pixels*) onde cada uma contém um valor que representa uma condição da área coberta por essa célula (QGIS DOCUMENTATION, 2020, s.p.). A cada célula da grade uma identidade de feição única é atribuída, normalmente um número (p.e., código numérico do solo) ou um rótulo textual (código de letras) (FIRKOWSKI, 2020, p. 01).

**Figura 02:** Representação do continente africano (*vector* e *raster*).



**MODELO VETORIAL**

**MODELO MATRICIAL**

Fonte: Adaptado de Firkowski (2020).

Em razão do valor das células corresponder a todas as feições dentro de uma grade, a imagem matricial da figura acima apresenta contornos quadriculados devido à baixa densidade ou resolução da grade, gerando como resultado uma forma quase que irreconhecível.

Apesar disso, outras características da paisagem podem ser mais eficazes de serem representados utilizando modelos matriciais.

**Figura 03:** Continente africano – modelo matricial em relevo.




**MODELO MATRICIAL (RASTER)**

Fonte: Adaptado de Geografia Total<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Disponível em: <<https://www.pinterest.es/pin/413134965815860205/>> Acesso em 30/07/2020.





Na figura 03, observa-se que o mapa dispõe de uma variedade de cores e texturas. Para o modelo matricial, o complemento no número de células em um conjunto de dados aumenta a resolução espacial, o que auxilia no incremento da acurácia espacial (FIRKOWSKI, 2020, p. 09). Uma grade com maior densidade de células permite não só construir imagens reconhecíveis, como também com um nível de detalhes próximos do mundo real.

Com vetores, uma possível abordagem seria representar cada variação da superfície através de pequenos polígonos separados, contudo, trata-se de um procedimento oneroso, uma vez que demanda uma enorme quantidade de trabalho para construir um conjunto significativo de vetores, tornando tal abordagem inviável. (QGIS DOCUMENTATION, 2020, s.p.).

### 2.1.3. SISTEMAS DE COORDENADAS GEOGRÁFICAS

Na geometria, um sistema de coordenadas é uma metodologia que usa um ou mais números ou coordenadas para determinar exclusivamente a posição dos pontos ou outros elementos geométricos em um espaço dimensional. (COORDINATE..., 2020, s.p.)


Os vetores e matrizes representados em SIGs estão dispostos no mapa de maneira relativa à sua posição na superfície da terra de acordo com as coordenadas geográficas (QGIS DOCUMENTATION, 2020, s.p.).

Um Sistema de Coordenadas Geográficas (SRC) é um conjunto hipotético de linhas que seccionam o globo terrestre ou um mapa. Convencionalmente, essas coordenadas são denominadas de: latitude (ou paralelo), perpendiculares à linha do equador; longitude (ou meridiano), paralelas à linha de *Greenwich*; e elevação (altura) tendo, em geral, como referência o nível do mar. A partir da confluência dessas paralelas, é possível identificar, teoricamente, cada ponto da superfície do planeta.

Em uma aplicação SIG as posições são definidas a partir de um sistema de coordenadas plano e bidimensional (SRC mais utilizado é o WGS 84), que especifica a distância a partir da origem (0,0) ao longo dos eixos Vertical (Y) e horizontal (X), que correspondem respectivamente o eixo Norte/Sul e Este/Oeste (CAVALCANTE, 2015, p. 10 ).

## 3 BANCOS DE DADOS GEOGRÁFICOS

Considera-se que o “banco de dados é o contêiner que guarda todas as tabelas e outras estruturas relacionadas àquelas tabelas” (BEIGHLEY, 2010, p. 07). Ao se abordar banco de dados, costuma-se imaginar um conjunto de tabelas independentes e relacionadas entre si, formadas por linhas e colunas que contém dados tabelados que podem ser filtrados a fim de




extrair informações úteis, como acontece com planilhas eletrônicas. De acordo com Silberschatz *et. al.* (2006), uma tabela guarda uma íntima correspondência com a definição matemática de *relação* (um subconjunto de um produto cartesiano de uma lista de domínio), em razão da simplicidade deste conceito, o modelo relacional é o principal modelo para processamento de dados.

O sistema de gerenciamento de banco de dados (SGBD, ou DBMS - *Data Base Management System*) é “[...] uma coleção de dados inter-relacionados e um conjunto de programas para acessar esses dados.” e sua principal função é “[...] fornecer uma maneira de recuperar informações de banco de dados [...]” (SILBERSCHATZ, *et. al.*, 2006, p. 01 ). Em outras palavras, o SGBD possibilita a interação de aplicativos e usuários com o próprio banco de dados para consultar, analisar e administrar os dados.

Banco de dados convencionais costumam limitar-se a operar apenas sobre dados simples (inteiros, reais, *string*, booleanos, etc.) atuando meramente como um reservatório de dados que carecem de recursos sofisticados capazes de tornar a informação ainda mais próxima do mundo real. Inicialmente, devido a limitações tecnológicas, os bancos de dados foram restritos a trabalharem com dados estruturados (alfanuméricos). Atualmente, os *databases* tornaram-se capazes de trabalhar com dados não estruturados, como arquivos multimídia e dados espaciais.

Dessa forma, segundo Silberschatz *et. al.* (2006), um banco de dados geográficos é um banco de dados (e o SGBD) convencional otimizado para suporte e consulta de dados que descrevem objetos dispostos em um espaço geométrico. Muitos bancos de dados espaciais suportam a reprodução de objetos geométricos simples, como pontos, linhas e polígonos. Por outro lado, há bancos de dados espaciais que tratam de dados espaciais mais complexos, como coberturas topológicas, redes lineares, objetos 3D etc.

Conforme Silva (2002) há duas arquiteturas de SIG em relação ao armazenamento e gerenciamento dos dados geográficos: Arquitetura DUAL e Arquitetura INTEGRADA. Na Arquitetura Dual, os dados convencionais são gerenciados por um SGBD Relacional enquanto que os dados espaciais são gerenciados por um sistema que controla arquivos proprietários, entretanto, devido ao crescimento e complexidade dos dados, este método pode tornar-se insuficiente para atender aplicações diversas. Na Arquitetura Integrada, um SGBD convencional é capaz de suportar tanto os dados espaciais quanto os dados convencionais, através do Modelo Objeto-Relacional, aproveitando os benefícios oferecidos por um sistema de banco de dados.



O modelo relacional possibilita que o usuário realize consultas, entre outras ações, nas tabelas usando os conceitos da álgebra relacional, que estabelece as operações básicas empregadas dentro das linguagens de consulta, no entanto, em razão da sua complexidade, os SGBD comerciais fazem uso de uma linguagem de consulta mais “amigável” para manipulação dos dados: a SQL.

### 3.1 LINGUAGEM SQL

Desenvolvido pela IBM e usando uma combinação de álgebra relacional e cálculo relacional, a *Structured Query Language* (SQL, ou Linguagem de Consulta Estruturada) surgiu inicialmente como linguagem Sequel nos anos 1970 enquanto parte do projeto R.


Segundo Silberschatz *et. al.* (2006), a Álgebra Relacional baseia-se na execução de operações sobre uma ou duas relações que produzem uma nova relação como resultado. As operações são classificadas em duas categorias: operações sobre conjuntos (união, interseção, diferença e produto cartesiano) e operações para bancos de dados relacionais (*select*, *project*, *join*, etc). O Cálculo Relacional consiste em consultas declarativas baseadas na lógica matemática e, diferente da Álgebra Relacional, é não procedural, isto é, os usuários não precisam especificar os procedimentos para obter os resultados. Logo, observa que a SQL é considerada uma linguagem declarativa (em oposição a linguagem procedural) e também se baseia na operação sobre conjuntos.

A SQL suporta definição de dados, consultas e atualizações. Além disso, facilita definições de visões (tabelas virtuais) no banco de dados, especificações de segurança e autorizações, definições de restrições de integridade e controles de transações. Outrossim, é possível embutir declarações SQL em Linguagens de Programação de propósito geral, tais como C, C++ Pascal e Java (SILBERSCHATZ *et. al.*, 2006, p. 51).

Em razão das variações surgidas após sua criação, a American National Standards Institute (ANSI) e a International Organization for Standardization (ISO) em publicaram diversos padrões SQL ao longo dos anos (a mais recente é o padrão SQL 2003), que devem ser adotadas pelos fabricantes de SGBD e incorporados aos seus produtos, como a Oracle e a PostgreSQL.

### 3.2 POSTGRESQL

PostgreSQL é um Sistema de Gerenciamento de Banco de Dados Objeto-Relacional (SGBDOR) criado com base no POSTGRES e desenvolvido no Departamento de Ciência da Computação de Berkeley da Universidade da Califórnia. O PostgreSQL tem suporte a grande



parte do padrão SQL e oferece muitos recursos modernos: consultas complexas, chaves estrangeiras, gatilhos, visualizações atualizáveis, integridade transacional, controle de acesso, etc. Além disso, pode ser estendido pelo usuário, permitindo adicionar outros recursos: novos tipos de dados, Operadores, Funções (espaciais, p.e.), métodos de indexação, linguagens processuais, etc (POSTGRESQL, 2020, s.p.).

Conforme supramencionado, o PostGreSQL possui suporte a vários tipos “fora do padrão” úteis para domínios de aplicações específicos, como os dados geográficos que podem ser trabalhados através da extensão PostGis.

### 3.2.1 POSTGIS

Trata-se de uma extensão para dados espaciais de código fonte livre e gratuita, destinado ao sistema de gerenciamento de banco de dados objeto-relacional (SGBDOR) PostgreSQL, acrescenta suporte a objetos geográficos, viabilizando o uso e o armazenamento de conteúdo SIG em banco de dados, assim como a consulta de dados espaciais no SQL (POSTGIS, 2020, s.p.).

Segundo Egenhofer (1999) *apud* Silva (2002), as ferramentas SIG ou os SGBDs com extensões espaciais, têm optado por métodos de acesso que são mais fáceis de compreender e implementar. O PostGIS acrescenta novos tipos de dados ao PostgreSQL, como geometria, geografia, *raster* e outros. Também adiciona funções, operadores e aprimoramentos de índice que se aplicam a esses tipos espaciais. Funções adicionais, operadores, ligações de índice e tipos aumentam o poder do SGBD principal do PostgreSQL, tornando-o um sistema de gerenciamento de banco de dados espacial rápido, cheio de recursos e robusto.

## 4 METODOLOGIA

Para a concepção deste projeto, dois elementos foram cruciais: dados espaciais e dados relacionais.

Os dados espaciais foram levantados pela equipe técnica da Prefeitura Municipal de Cáceres em conjunto com a Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT) em 2017, mediante Termo de cooperação e convênio 004/2017/PGM, que visou a realização de pesquisa de dados, estudos e produção de informações para identificação dos imóveis urbanos, parametrização de dados, construção de documentos e relatórios para dar suporte aos serviços do Plano de Mobilidade Urbana e regularização fundiária (TAVARES, 2017, s.p.). Juntamente com os dados espaciais, foram disponibilizadas outras informações, dentre elas, o número de identificação dos hidrômetros.

Quanto às informações a respeito da situação e estado dos hidrômetros (dados relacionais), estas foram disponibilizadas pela entidade autárquica de Serviço de Saneamento Ambiental Águas do Pantanal (SSAAP). Trata-se de um antigo órgão vinculado à prefeitura municipal, tendo como finalidade a prestação de serviços de coleta e tratamento de água e esgoto no município de Cáceres-MT (CÁCERES, 2015, s.p.).

Os dados espaciais foram disponibilizados em arquivos no formato *shapefile*<sup>5</sup>(shp), trata-se de um arquivo contendo uma referência espacial (coordenadas geográficas) relativo a todo elemento que esteja mapeado. Foi utilizado, como formato de arranjo, o modelo vetorial para apresentação e armazenamento: os hidrômetros (*vector point*), os logradouros (*vector polyline*) e os bairros (*vector polygon*). Enquanto que os dados relacionais foram obtidos no formato *Comma-separated values*<sup>6</sup>(csv) contendo, especialmente, informações a respeito do estado dos hidrômetros.

## 5 ANÁLISE DOS DADOS

Dado que ambas as fontes possuem o número de identificação dos hidrômetros como elemento em comum, este foi utilizado como elemento chave para unir os dois principais conjuntos de dados.

Mediante análise preambular, foram detectadas uma série de disformidades nas informações apresentadas pelos arquivos fornecidos, especialmente aqueles disponibilizados pela Prefeitura Municipal de Cáceres: registros inteiros ou parcialmente duplicados, campos com informações divergentes em ambas as fontes, coordenadas com ausência de hidrômetros ou com dados incompletos, ausência de regras de normalização e padronização de dados, etc. Desta forma, ações foram tomadas para corrigir ou mitigar as distorções encontradas.

---

<sup>5</sup> O “*shapefile*” é na verdade um conjunto de vários arquivos, sendo três arquivos obrigatórios (.shp, .shx e o .dbf), além de outros arquivos que podem ser gerados juntamente (.prj, .sbn e o .sbx). Os arquivos shape (.shp) foram originados pela ESRI (fabricante dos softwares da família ArcGIS), porém, com especificação aberta para a interoperabilidade de dados entre a ESRI e outros produtos de softwares diversos de geoprocessamento (livres e não livres).

<sup>6</sup> *Comma-separated values* (csv) são arquivos de texto sem formatação contendo dados tabulares que usam vírgulas para separar os valores (campos) em cada linha (registro).

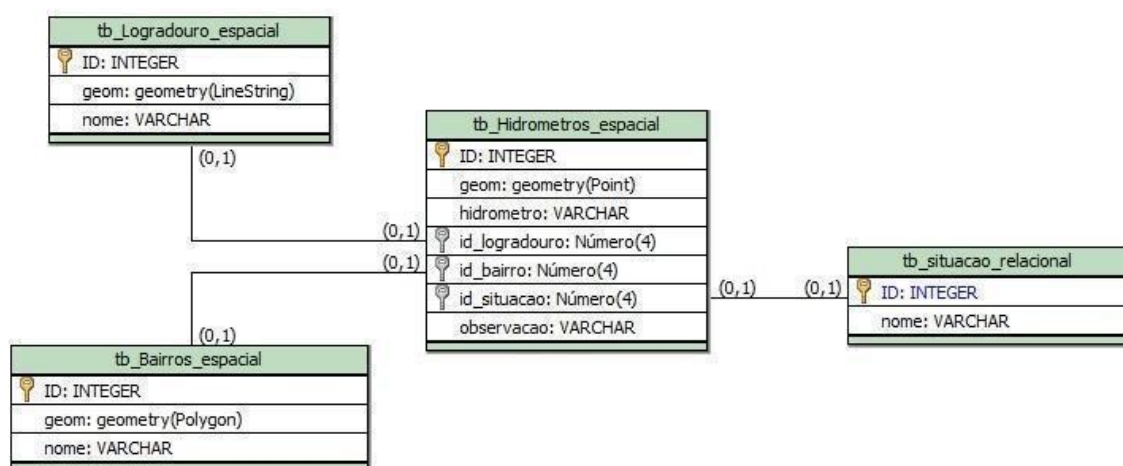


## 5.1 DEPURAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DE DADOS

Uma vez constatadas estas deformidades, foi necessário uma série de tarefas de depuração dos dados buscando sua maior precisão e consistência: identificar e remover duplicatas, analisar divergências, corrigir endereços (apêndice), padronizar os dados e aplicar regras de normalização. Quanto a este último, uma atenção especial foi dedicada a normalização da coluna de endereço que apresentava dados multivalorados em ambas as relações, arranjo este que se encontra em desacordo com a Primeira Forma Normal<sup>7</sup> (1FN). Apesar de ser conceitualmente aceito, dado a irrelevância do atributo perante os interesses da organização, este arranjo pode apresentar problemas ao banco de dados, especialmente quando a aplicação depende desta informação para seleção eficaz dos dados. Desta forma, visando atingir a 1FN, foi feito o desmembramento das colunas multivaloradas cujos fragmentos fossem dotados de significado próprio, principalmente da coluna endereço cuja normalização é determinante para eficácia do sistema proposto.

O Diagrama Entidade Relacionamento (DER) da figura 01 foi utilizado como parâmetro durante a etapa de depuração e, por sua vez, o DER foi concebido tendo como referência a própria base de dados existente. A esquematização foi simplificada devido a remoção de algumas entidades, seja pela irrelevância em face da proposta do projeto, seja pelo sigilo da informação, resultando em um esquema final básico, porém funcional, uma vez que atende perfeitamente aos objetivos do trabalho em pauta.

**Figura 04:** Diagrama Entidade Relacionamento.



<sup>7</sup> **Primeira Forma Normal** (ou **1FN**). Nesta forma os atributos precisam ser atômicos, o que significa que as tabelas não podem ter valores repetidos e nem atributos possuindo mais de um valor.

Conforme a figura 04, três entidades contêm atributos espaciais sendo armazenados juntamente aos dados convencionais (arquitetura integrada): tb\_Hidrometros\_espacial, tb\_Logradouro\_espacial e tb\_Bairro\_espacial. A entidade tb\_situacao\_relacional contém informações quanto ao estado dos hidrômetros (ativo, cortada, inativo, inexistente, entre outros), sendo uma dentre outros elementos não espaciais que serão utilizadas para a construção dos mapas digitais.

## 5.2 RESULTADO DAS CONSULTAS

O software QGIS possui um Gerenciador de Banco de Dados que permite à aplicação interagir com os dados armazenados no BD através de instruções SQL. Dado que toda consulta SQL gera uma nova relação, é necessário que cada registro desta relação contenha um atributo espacial para que possa ser representado geograficamente pelo QGIS.

Desta forma, utilizando operadores de junção (JOIN<sup>8</sup>), faz-se a união das colunas das diferentes tabelas, gerando uma nova relação que será apresentada no mapa com base nos dados obtidos.

**Figura 05:** Imagem de Satélite – distribuição dos hidrômetros no município.

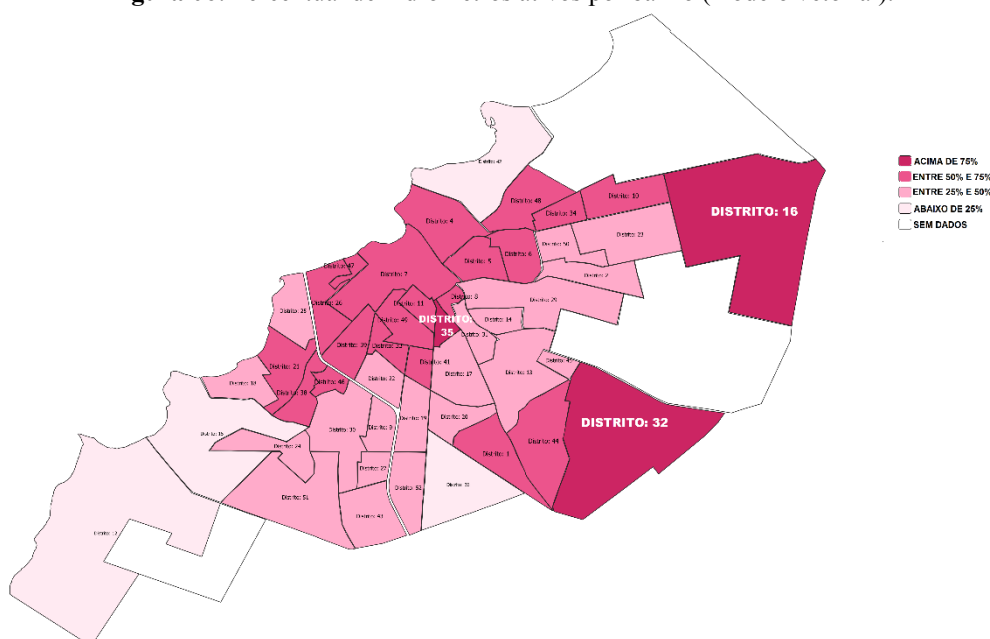


<sup>8</sup> Uma cláusula JOIN corresponde a uma operação de junção em álgebra relacional - combina colunas de uma ou mais tabelas em um banco de dados relacional. Ela cria um conjunto que pode ser salvo como uma tabela ou usado da forma como está

Sendo possível assim representar esses dados visualmente em imagens com mapas gerados pelo *software* QGIS mediante a manipulação de dados presentes no Banco de Dados PostgreSQL, que são apresentados na sequência.

A figura acima é composta por uma imagem de satélite (*raster*) coberto por diversos pontos alaranjados, este arranjo representa os hidrômetros (*vector*) distribuídos ao longo do perímetro urbano do município de Cáceres-MT. Para gerar a camada de pontos, foi utilizada uma instrução SELECT básica a partir de uma única tabela contendo os dados espaciais dos hidrômetros. A imagem de satélite foi gerada a partir de um complemento disponibilizado pelo programa que permite carregar mapas de serviços de mapeamento online, como Google Maps.

**Figura 06:** Percentual de hidrômetros ativos por bairro (modelo vetorial).



A figura 06 mostra o percentual de hidrômetros ativos de acordo com a quantidade presente em cada bairro. Por exemplo, conforme a imagem acima, observa-se que nos distritos 16, 32 e 35 há uma média maior de hidrômetros ativos (3 em cada 4, no mínimo) do total disponível em cada bairro. Para gerar a imagem acima, foi necessária uma consulta mais elaborada, uma vez que envolve a união de duas tabelas (*tb\_bairro\_espacial* e *tb\_hidrometros*), além de operações aritméticas para formulação dos valores percentuais.

**Figura 07:** Hidrômetros ativos no distrito 13 (modelo vetorial).




A figura 07 demonstra a distribuição de todos os hidrômetros presentes no distrito 13. É possível observar os hidrômetros ativos em destaque (verde). Para gerar esta imagem, foi necessário efetuar uma consulta em cada uma destas três tabelas: `tb_bairro_espacial`, `tb_logradouro_espacial` e `tb_hidrometros`, respectivamente, filtrando somente as informações necessárias para geração do mapa. Cada consulta gerou uma nova camada, sendo cada uma sobreposta a outra.

### 5.3. DISCUSSÃO

Conforme observado, foi possível gerar mapas de variados formatos, além dos aqui expostos, através das ferramentas visuais disponíveis no software QGIS (além dos complementos) e dos dados obtidos mediante instruções básicas de consulta em SQL. Apesar da linguagem oferecer suporte a funções espaciais (*insert*, *distance*, *contains*) e cálculos de área e comprimento, optou-se por utilizar somente operações sobre conjuntos (união, interseção, diferença e produto cartesiano) e operações para bancos de dados relacionais (*select*, *join*) para consulta dos dados e geração dos mapas, uma vez que essa abordagem é a mais utilizada na maioria dos projetos de banco de dados para obtenção de informações.

O sistema desenvolvido neste trabalho traz recursos que podem ser empregados em determinadas situações. Prontamente, o sistema permite a visualização instantânea das condições dos hidrômetros em diferentes regiões do perímetro urbano auxiliando na tomada de





decisão, como a possibilidade de definir rotas e equipes para atender as demandas, por exemplo, de forma mais eficiente, conforme critérios a serem observados (proximidade, quantidade, gravidade, etc.).

Posteriormente, mediante inserção de novos dados geográficos (ETA<sup>9</sup>, ETE<sup>10</sup>, rede de água, Reservatórios, *BOOSTER*<sup>11</sup>, etc.) o sistema possibilitará o acompanhamento do cenário como um todo permitindo, por exemplo, subsidiar a elaboração de projetos de construção ou reforma, uma vez que torna possível a análise dos impactos sistêmicos em determinadas áreas ou setores da região, por meio da manipulação de elementos no mapa e da observação dos resultados obtidos de forma dinâmica.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A arquitetura dual do PostgreSQL traz eficiência ao gerenciamento dos dados relacionais e geográficos que, aliadas aos atributos e o suporte do QGIS à linguagem SQL, tornaram o processo de elaboração de representações geográficas mais dinâmica e produtiva, implantando um sistema capaz de gerar mapas interativos que se molda de acordo com as necessidades do usuário.

Nota-se que o dinamismo do sistema e a utilização de imagens se alinham com as tendências tecnológicas mais recentes, como a disponibilidade de informações em tempo real e o uso de tecnologias gráficas para rápida contextualização e tomada de decisão.

Outrossim, dado que a autarquia de serviço de saneamento está vinculada ao setor público, estes dados podem ser empregados para fins sociais. Dessa forma, seus dados geográficos, juntamente com dados de outros órgãos do poder público (como Saúde e Educação), podem ser alocados em um *Data Warehouse*, para cruzamento e identificação de padrões (*Data Mining*) a fim de responder perguntas, como: *Qual a relação entre as condições geográficas, a inadimplência ou ausência de recursos hídricos e sanitários, o nível de escolaridade e a qualidade de vida dos moradores?*

---

<sup>9</sup> Estação de Tratamento de Água

<sup>10</sup> Estação de Tratamento de Esgoto

<sup>11</sup> *BOOSTER*, conhecido também como Estação Pressurizadora de Água Tratada (EPAT), são cada vez mais utilizados pelas concessionárias em substituição aos Reservatórios Elevados, uma vez que a pressão e vazão é facilmente regulada através de dispositivo eletrônico e eletromecânico.



Dessa forma, infere-se que a partir do protótipo apresentado, seja possível obter informações relevantes não só para o gerenciamento pontual da estrutura, mas também para resolução de questões que abrangem outros ramos de atuação, como o comportamento social.

As respostas obtidas poderão dar suporte à formulação de políticas públicas mais eficazes por parte dos gestores a fim de combater algumas mazelas vigentes na sociedade (análise descritiva). Indo além, essas respostas podem se tornar base para pesquisas que podem ajudar a prever futuros problemas que venham a surgir oriundos da ação humana (análise preditiva).

## REFERÊNCIAS

BEIGHLEY, L. *Head First – SQL*. Califórnia, EUA. O’Reilly Media, Inc. 2007

BRAGA, B. *et al. Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

CÁCERES. **Lei Nº 2.476, de 05 de Maio de 2015**. Cria o Serviço Autônomo de Água, Esgoto, Drenagem e Resíduos Sólidos do Município de Cáceres-MT - SAEC, como entidade autárquica de direito público, da administração indireta e dá outras providências. Diário Oficial Eletrônico dos Municípios - Mato Grosso. Associação Mato-Grossense dos Municípios. Disponível em: <<https://diariomunicipal.org/mt/amm/publicacoes/28934/>> Acesso em: jul. 2020.

CÂMARA, G.; DAVIS, C.; MONTEIRO, A. M.V. **Introdução à Ciência da Geoinformação**. São José dos Campos. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 2001. 345 p. Disponível em: <<http://mtc-m12.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/sergio/2004/04.22.07.43/doc/publicacao.pdf>> Acesso em: jul. 2020.

CAVALCANTE, R. **Apostila de Introdução ao SIG. Belo Horizonte**. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Planejamento Físico. 2015. 38p. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/proplan/wp-content/uploads/Apostila-de-Introdu%C3%A7%C3%A3o-ao-SIG-Proplan-2015.pdf>> Acesso em: jul. 2020.

COORDINATE System. Wikipédia, the free encyclopedia. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Coordinate\\_system](https://en.wikipedia.org/wiki/Coordinate_system)> Acesso em: jul. 2020.

FERREIRA, K.R.; QUEIROZ, G.R. **Tutorial sobre Bancos de Dados Geográficos**. Ministério da Ciência. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 2006. Disponível em: <[http://www.dpi.inpe.br/DPI/livros/pdfs/tutorialbdgeo\\_geobrasil2006.pdf](http://www.dpi.inpe.br/DPI/livros/pdfs/tutorialbdgeo_geobrasil2006.pdf)> Acesso em: jul. 2020.

FIRKOWSKI, H. **Visões de Davis, B. E .GIS: a visual approach - Dados Matriciais (Raster) e Dados Vetoriais (Vector)**. Universidade Federal do Paraná. Curso de Engenharia Cartográfica. Curitiba. Disponível em: <[https://docs.ufpr.br/~firk/pessoal/Carro\\_Digital/BED3.pdf](https://docs.ufpr.br/~firk/pessoal/Carro_Digital/BED3.pdf)> Acesso em: jul. 2020.

FRANCISCO, C.N. **Sistemas de Informação Geográfica e Geoprocessamento**. Niterói. 2017. Universidade Federal Fluminense. Departamento de Análise Geoambiental. Disponível

em: <<http://www.professores.uff.br/cristiane/sistemas-de-informacao-geografica-e-geoprocessamento/>> Acesso em: jul. 2020.

POSTGIS. *Spatial and Geographic objects for PostgreSQL*. Disponível em: <<https://postgis.net/>> Acesso em: jul. 2020.

POSTGRESQL 10.13 Documentation. *The PostgreSQL Global Development Group*. Califórnia, EUA. University of California. Disponível em: <<https://www.postgresql.org/files/documentation/pdf/10/postgresql-10-A4.pdf>> Acesso em: jul. 2020.

PROJETO QGIS. **Descubra o QGIS**. Disponível em: <[https://www.qgis.org/pt\\_BR/site/about/index.html#](https://www.qgis.org/pt_BR/site/about/index.html#)> Acesso em: jul. 2020

QGIS DOCUMENTATION. *Documentation for QGIS 3.10*: User manual. Disponível em: <[https://docs.qgis.org/3.10/pt\\_BR/docs/index.html](https://docs.qgis.org/3.10/pt_BR/docs/index.html)> Acesso em: jul. 2020.

RAJU, P. L. N. *Fundamentals of Geographical Information System*. Dehra Dun. 18p. Indian Institute of Remote Sensing. 2013 Disponível em: <<http://wamis.org/agm/pubs/agm8/Paper-6.pdf>> Acesso em: jul. 2020.

SILVA, R. **Bancos de dados geográficos: uma análise das arquiteturas dual (*spring*) e integrada (*oracle spatial*)**. 2002. 137p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3138/tde-31102002-103811/publico/RosangelaSilva.pdf>> Acesso em: jul. 2020.

SILBERSCHATZ, A.; KORTH, H.F.; SUDARSHAN, S. **Sistema de banco de dados**; tradução de Daniel Vieira - 5. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006. 781 p.

TAVARES, D. **Convênio entre Unemat e Prefeitura de Cáceres possibilitará regularização fundiária do município**. GOVERNO DE MATO GROSSO. 2017. Disponível em: <<http://www.mt.gov.br/-/6352695-convenio-entre-unemat-e-prefeitura-de-caceres-possibilitara-regularizacao-fundiaria-do-municipio>> Acesso em: jul. 2020.

# CAPÍTULO 3

## ESTUDO DA APLICAÇÃO DO BLOCKCHAIN NA INDÚSTRIA DE LOGÍSTICA

Joyce Oliveira Déo da Silva, UVA  
Daiane Rodrigues dos Santos, UVA  
Justino Sanson Wanderley da Nóbrega, UVA  
Fabício da Costa Dias, UVA  
Newton Narciso Pereira, UFF

### RESUMO


Neste artigo apresentamos um estudo da aplicação da tecnologia *blockchain* na indústria de logística. Os maiores / principais problemas na área de logística são atrasos na entrega, perda de documentação, fonte desconhecida de produtos, erros e entre outros, podem ser minimizados e até evitados pela implementação da *blockchain*. Essa tecnologia de *blockchain* inicialmente surgiu junto com o *Bitcoin*, tem se destacado devido suas qualidades relacionadas à privacidade, segurança e autenticidade. Assim sendo o objetivo deste trabalho exploratório e explicativo foi avaliar o nível de conhecimento sobre a ferramenta, as dificuldades no setor de logística e as vantagens na gestão da cadeia de suprimentos, através da aplicação de formulários / questionário visando determinar o nível de conhecimento sobre *blockchain* dos profissionais na área de logística e a adoção nas organizações que eles trabalham. Por meio desses questionamentos, este trabalho pretende realizar um estudo bibliográfico sobre os benefícios da aplicação da tecnologia *blockchain*, de modo a propor melhorias na rede de informações e contratações, na indústria de logística, oferecendo um sistema de qualidade de rastreamento, pesquisa realizada com uma amostra de 40 respondentes. Em relação aos dados resultados obtidos, foi possível identificar que só 42,5% dos respondentes da pesquisa tinham devido conhecimento sobre essa tecnologia, por ser recente na área de logística. Na pesquisa 87,5% concordam que a tecnologia *blockchain* resolveria alguns problemas na área de logística, só 17,5% das empresas fazem o uso da ferramenta. Sobre a capacitação para nova era digital abordada na pesquisa, só 27,5% descreveram que suas empresas investem em tecnologia.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Blockchain*; Logística; Cadeia de Suprimentos; Era digital.

### 1. INTRODUÇÃO

A tecnologia *blockchain* surgiu junto a moeda digital *Bitcoin*, e tem se destacado devido suas qualidades relacionadas à privacidade, segurança e autenticidade. O uso da tecnologia pode acontecer em ambientes corporativos nos processos financeiros, e até na troca de contratos, processo que tem sido denominado de “contrato inteligente” (LIMA, HITOMI, & OLIVEIRA, 2018, p. 6).

Além de garantir a transparência e imutabilidade dos registros distribuídos nos grupos, a *blockchain*, segundo Calixto (2019, p. 3), “possui inclusive a capacidade de compartilhar e



transferir objetos digitais, sem o risco de uma duplicidade do envio ou a existência de cópias falsas na transação”.

De acordo com Carvalho (2006) na década de 90, o mundo do comércio sofreu impactos positivos e negativos por conta do surgimento dos computadores, criação da *internet* e de uma série de possibilidades de transmissão de informações. Dentre os impactos positivos pode-se destacar: A confiabilidade de resultados; Integração de subsistemas; Maior controle sobre a organização e Economia para as empresas. Entretanto, sempre que ocorrem pontos positivos, ocorre pontos negativos. Em relação a esses aspectos negativos destacam-se: A submissão à máquina, o homem era obrigado a seguir as regras impostas pelo sistema de rede; A inflexibilidade, como por exemplo quando uma tarefa é implantada no computador, a flexibilidade desaparece, já o ser humano tem sua principal característica ser flexível.


Com o advento da rede de *internet* na década de 90, vários países puderam se conectar, “[...] incluindo Argentina, Áustria, Bélgica, Brasil, Chile, Grécia, Índia, Irlanda, Coreia do Sul, Espanha e Suíça. Diversos mecanismos de busca surgiram, tal como o ARCHIE e Gopher. Várias instituições começaram a disponibilizar conteúdo *on-line*, tais como a Biblioteca Nacional Norte Americana de Medicina e a bolsa de valores *Down Jones*. Adicionalmente começaram a surgir relatos de eventos contra a segurança da informação [...]” (MACEDO et al., 2018, p. 42).

O que começou no século XX continuará a se expandir nas próximas décadas. Esse momento atual é denominado como era da informação ou a era digital. Nesta nova era, as informações impulsionam todos os dias uma nova ordem de relacionamentos denominada gestão da cadeia de suprimentos. Dentro da gestão de cadeia de suprimentos de uma empresa, pode-se ressaltar que logística é a função necessária para transportar e posicionar geograficamente o estoque. Dessa forma, a logística é um subconjunto de atividades e ocorre dentro do quadro mais abrangente da cadeia. Bowersox *et al.* (2014, p.4) menciona que:

“[...] O objetivo de trabalho da logística permanece essencialmente o mesmo ao longo de décadas, mas o modo que o trabalho é realizado [...]” está em constante mudanças no mercado, principalmente depois da era digital.

De acordo com Neeraja, Mehtab e Chandani (2014), um grande desafio das indústrias de logística é rastrear um produto, isto é, possuir uma identificação para registro de informações de processos e transporte.

Para solução desse desafio, foi necessário trazer os conceitos da uma tecnologia chamada *Blockchain* que surgiu através do *Bitcoin*, com a proposta de troca e transferência de



valores, eliminando a necessidade de um intermediador central, como os bancos, para garantir a confiabilidade da transação (NEVES, 2018 *apud* CALIXTO, 2019).

*Blockchain* é uma ferramenta para rastreamento de transações e de dados distribuídos e compartilhados que têm a função de criar um índice global seguro para todas as transações que ocorrem em um determinado mercado ou cadeia produtiva (NAKAMOTO, 2009 *apud* SILVA et al., 2019, p. 3).

De acordo com Money (2018), essa ferramenta é uma tecnologia que permite formação de parcerias de mais de um mercado em diferentes regiões. Embora essa tecnologia seja mais frequentemente associada ao *Bitcoin* e outras criptomoedas, ela pode ser utilizada para registrar todos os tipos de dado. Para o setor de logística, a tecnologia *Blockchain* promete criar transparência de todos os documentos e transações em todo o mundo, cenário de frete, aumentando em última análise a eficiência, agilidade e inovação das cadeias de suprimentos. Com isso, as indústrias podem se tornar mais lucrativas e eficientes, reduzindo custos e os prejuízos decorrentes de imprevistos.

Neste estudo será abordado a origem, vantagens e funcionalidade da tecnologia *blockchain*. Assuntos relacionados ao tema da pesquisa como a *blockchain* e a relação existente dessa tecnologia com a área de logística serão vistos nas seções 4 e 5 respectivamente. Como forma de expandir o conhecimento dessa tecnologia foi gerado um formulário e apresentado seus resultados na seção 6.

Como forma de expandir o conhecimento sobre motivação dentro dos antecedentes à tecnologia, a pesquisa traz uma tecnologia emergente (*blockchain*) utilizada pela IBM em um produto desenvolvido para a área de logística destinada a produtos perecíveis. Com isso espera se gerar uma contribuição para ampliar o conhecimento sobre motivadores organizacionais de desenvolvimento de software voltado ao controle logístico de produtos perecíveis.

## **2. BLOCKCHAIN**

O presente trabalho pesquisa o armazenamento descentralizado de dados expressados pela tecnologia *blockchain* e a viabilidade de seu desenvolvimento em logística sustentável e gerenciamento na cadeia de suprimentos. Apesar dos benefícios da tecnologia *blockchain* ter sido abrangentemente pesquisada no setor financeiro, enormes desafios na logística como: atraso de pedidos, danos de mercadorias, erros e entrada múltipla de dados podem ser minimizados com a introdução da tecnologia *blockchain*. Este artigo apresenta uma revisão ampla das tendências atuais e graduais do uso da tecnologia *blockchain* no gerenciamento de



logística e cadeia de suprimentos. Compete ressaltar que com o advento da necessidade de lockdown na maioria dos países, a solicitação de mercadorias em casa através de delivery, aumentou em 94% segundo pesquisa publicada nos veículos de mídia (edição Brasil, 2020).

## 2.1 ORIGEM E DEFINIÇÕES DA *BLOCKCHAIN*

A ideia por trás a tecnologia *blockchain* pode ser rastreada até 1991, quando Stuart Haber e W. Scott Stornetta publicaram seu trabalho em cadeias de blocos criptograficamente protegidas. Em 1992, eles incorporaram árvores Merkle no projeto, permitindo que vários documentos sejam coletados em um bloco (TIJAN et al., 2019).

Em 2008 após a crise de desconfiança mundial, de acordo com Tapscott.D (2016) e Tapscott.A (2016), Satoshi Nakamoto publicou um artigo numa lista de discussão na internet, sobre um protocolo de transferência eletrônica de dinheiro entre as pessoas P2P (*Peer-to-Peer*) sem intermediário e descentralizado, ou seja, sem a figura da instituição financeira. Este protocolo vem a ser o Bitcoin, em sua base está a tecnologia *blockchain*, ou como Tapscott.D (2016) e Tapscott.A (2016) denominaram de “Protocolo de confiança”.

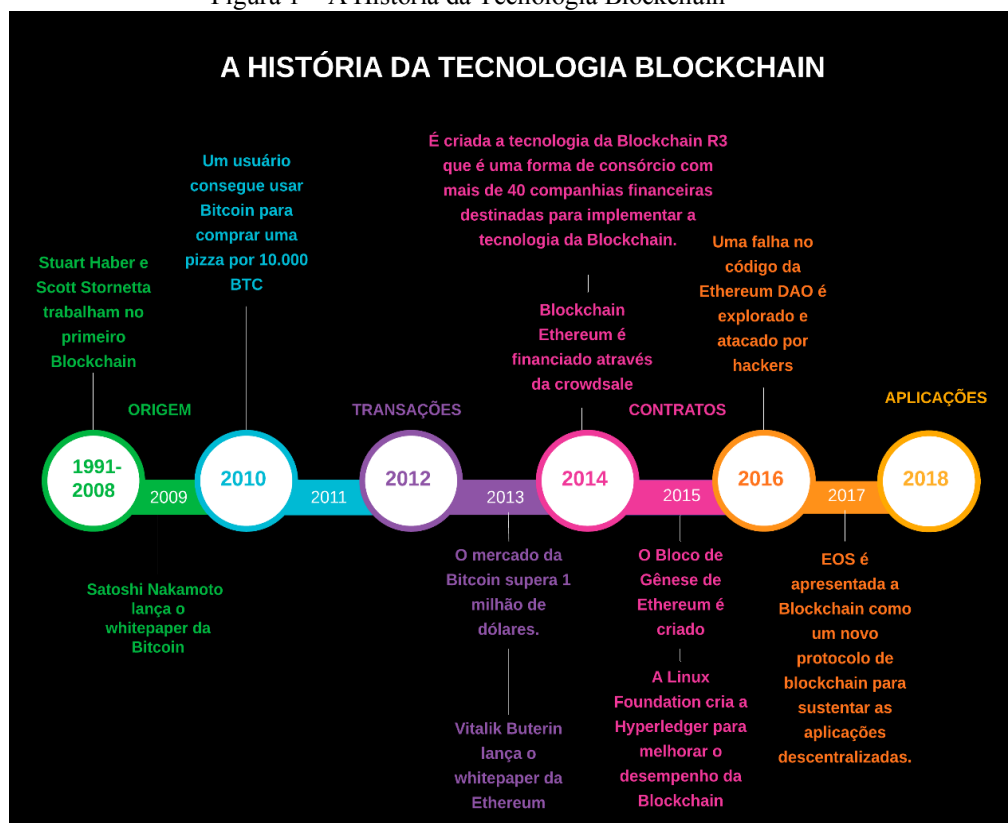
A partir daí foram abertos vários debates sobre a confiança, de um sistema que era financeiramente centralizado, e passou a torna-se descentralizado abrangendo outras áreas além da financeira. Um detalhe interessante é que o termo *blockchain* não é citado no artigo Bitcoin:

*A Peer-to-Peer Electronic Cash System (P2P)*, publicado em 2008 pela pessoa com o pseudônimo de Satoshi Nakamoto, explica que os registros históricos das movimentações são formados por uma série de blocos encadeados, onde cada bloco armazena as informações das transações com as criptomoedas bitcoins e dentro da rede Bitcoin, e nesta série, cada bloco é encadeado com criptografia ao bloco anterior, ou seja, uma cadeia de blocos, daí o termo *blockchain* (MIRANDA & ZUCHI, 2018, p. 459).

O conjunto de tecnologias popularizado pelo termo *blockchain* pode ser definido, de forma simplificada, como uma base de dados eletrônica distribuída e criptografada capaz de transmitir confiança sobre a evolução de seus registros a quaisquer usuários, sem a necessidade de uma organização centralizada e verificadora (CAMPOS, 2019 *apud* AQUINO, 2019, p. 20).

Apesar de sua breve história como mostra na figura 1, a *blockchain* está atualmente desfrutando de uma rápida ascensão à proeminência nas agendas corporativas bem como na mídia. A conscientização convencional pode ser atribuída em grande parte à sua aplicação original como tecnologia de moedas digitais, em particular *bitcoin* (KÜCKELHAUS, 2018).

Figura 1 – A História da Tecnologia Blockchain



Fonte: Adaptado de (LAMOUNIER, 2018).

Como pode ser observado na figura 1, em 1991 a 2008 foram os primeiros anos da Tecnologia *Blockchain*, que inicialmente teve seu primeiro projeto que envolveu a criação de uma rede de blocos protegidos criptograficamente. Essa tecnologia apresenta várias evoluções durante sua criação até os dias de hoje.

A primeira evolução de acordo com Lamounier (2018), foi a Fase 1 – Transações no período de 2008 à 2013. Nesse período teve a primeira aplicação da tecnologia *Blockchain* introduzida por Satoshi Nakamoto que formou o bloco da gênese, do qual outros blocos foram extraídos, interconectados, resultando em uma das maiores cadeias de blocos que transportavam diferentes informações e transações.

A segunda evolução de acordo com Lamounier (2018), foi a Fase 2 – Contratos no período de 2013 a 2015. Nessa fase foi visto, que criptomoeda não explorava por completo a rede *blockchain*, diante disso o Vitalik Buterin começou a trabalhar no que ele acreditava que seria um *Blockchain* mais maleável que assim poderia executar várias funções. Em 2013, segundo (Lamounier, 2018) nasceu o *Ethereum* como uma nova *blockchain* pública, apresentando funcionalidades adicionais em comparação com a *Bitcoin*, entretando Vitalik

Buterin mostrou a diferença dessas tecnologias, habilitando uma função que permite às pessoas registrar outros ativos, como slogans e contratos. O novo recurso expandiu as funcionalidades do *Ethereum* de ser uma criptomoeda para ser uma plataforma para o desenvolvimento de aplicativos descentralizados também (Lamounier, 2018, p. 1).

A terceira evolução de acordo com Lamounier (2018), foi a Fase 3 – Aplicações no período de 2018, essa fase é considerada O Futuro. Algumas aplicações surgiram nessa etapa, como a NEO, que foi anunciada como a primeira plataforma *open source*, descentralizada e *blockchain* lançada na China. A China atualmente segundo Lamounier (2018) banuiu as criptomoedas, mas a NEO permanece ativo quando se trata de inovações de *Blockchain*.

Nessa mesma fase 3, surgiu outra plataforma com nome de IOTA. Lamounier (2018) aborda essa plataforma como de criptomoedas é otimizada para o ecossistema de *Internet* das Coisas (IoT), uma vez que se esforça para fornecer taxas de transação zero, bem como processos de verificação exclusivos. Em 2017, uma empresa privada originária da **block.one** criou a EOS.IO, segundo Lamounier (2018), essa publicação de um *white paper* detalhou novos protocolos *blockchain* que seria alimentado por uma EOS como criptomoeda nativa.

“A EOS se desdobra como uma plataforma de contrato inteligente, bem como um sistema operacional descentralizado. Seu principal objetivo é incentivar a implantação de aplicações descentralizadas por meio de uma corporação autônoma descentralizada” (LAMOUNIER, 2018, p. 1).

## 2.2 VANTAGENS DA TECNOLOGIA BLOCKCHAIN

De acordo com (CHANG *et al.*, 2018, tradução autora) a Tecnologia *Blockchain* possui as seguintes características e vantagens destacadas:

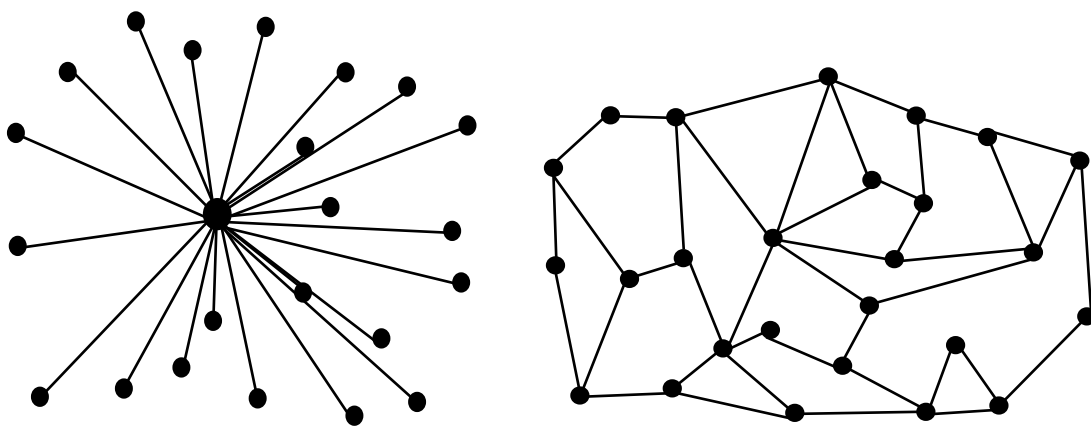
- ☐ **Transparência:** Como uma *blockchain* utiliza o conceito de consenso distribuído, todos os seus usuários são capazes de ter acesso de toda a história das atividades, que por sua vez com melhora os dados da transparência.
- ☐ **Rastreabilidade:** O acesso a registros com registro de data e hora permite que os usuários rastreiem de maneira eficaz e eficiente histórico de informações.
- ☐ **Segurança:** Um livro distribuído aumenta muito a dificuldade de realizar um ataque cibernético, o que reforça significativamente a segurança dos dados.
- ☐ **Eficiência:** Como a *Blockchain* substitui a necessidade de um banco de dados centralizado, a desintermediação pode ser alcançada. Ou seja, não é mais necessário ter um intermediário confiável, tal como um banco, para manter o banco de dados; portanto,

o tempo e o custo de processamento da transação podem ser significativamente reduzidos.

- ☐ Confidencialidade: O livro descentralizado de uma *blockchain* aprimora muito a segurança e a transparência; contudo, levanta outras preocupações quanto à confidencialidade, já que todos os usuários da rede podem ver todas as atividades. Como resultado, a *Blockchain* tenta preservar a privacidade dos usuários e seus dados, usando endereços pseudônimos e criptografia avançada para ocultar alguns aspectos de suas atividades.
- ☐ Imutabilidade: Uma vez que uma transação ou atividade é validada por um sistema *blockchain*, não é possível mais ser revertida ou alterada. Em vista disso, a integridade de seus dados pode substancialmente reduzir o custo da auditoria.

Todas as informações armazenadas na *Blockchain* são descentralizadas, como mostra na figura 2, ou seja, não são hospedadas apenas em um servidor, mas são armazenadas em vários servidores, protegidos por diferentes processos criptográficos, impossibilitando sua modificação (HERRERO, 2018).

Figura 2 - Rede Centralizada e Descentralizada



Fonte: (DOS SANTOS *et al.* 2020)

O funcionamento da *Blockchain* de acordo com *IHODL (2017)* é através da permissão de envio de qualquer valor para qualquer lugar do mundo, onde um ficheiro *Blockchain* possa ser acessado. É fundamental que tenha uma chave privada, criada criptograficamente, para aceder apenas aos blocos que detém. “As chaves são utilizadas para aceder a endereços que contêm unidades de moeda com valor financeiro. Assim, é realizado o papel de registo da transferência, tradicionalmente conduzido pelos bancos” (*IHODL, 2017, p. 1*).

Pires (2016) complementa ao afirmar que “a *blockchain* é uma cadeia de registros imutáveis, públicos e distribuídos”. Diante disso vale ressaltar que:

Cadeia porque os registros estão cuidadosamente encadeados uns aos outros por meio de chaves públicas, entradas e saídas. Imutáveis porque uma vez que o registro é inserido na cadeia, não pode mais ser alterado. Públicos porque a única condição necessária para que um cidadão possa ter acesso aos registros da *Blockchain* é que ele tenha acesso à *internet*, e distribuídos porque esta cadeia de registro não está armazenada em um único servidor central, ao contrário, está replicada em milhões de máquinas distribuídas pelo mundo e nenhuma empresa ou indivíduo pode reivindicar a propriedade destes registros (PIRES, 2016, p. 26).

Verifica-se que os autores reafirmam que os conceitos de registro cronológico e imutável no *blockchain*, são uma segurança de dados e estão de acordo com os princípios citados por Nakamoto (2009), que são o servidor *timestamp* (que registra as transações em ordem cronológica) e a função *hash* (MIRANDA & ZUCHI, 2018).

“Essa função *hash* é considerado uma função de apenas uma via, o que significa que é capaz de criptografar a mensagem, mas é impossível, para um usuário qualquer, reverter a mensagem criptografada para a mensagem original” (FRANCO & BAZAN, 2018, p. 179).

O melhor entendimento sobre a função *hash* que ele como fosse uma “impressão digital de um bloco, que é usada para encadeá-lo aos demais” (FRANCO & BAZAN, 2018, p. 179). Uma função *hash* é uma função matemática que leva um número variável de caracteres e converte-o em uma série com um número fixo de caracteres. Mesmo uma pequena alteração em uma série cria um *hash* completamente novo (COINTELEGRAPH, 2020).

Os Blocos possuem uma sequência, até chegar ao primeiro bloco que é chamado de Bloco Gênese. (FRANCO & BAZAN, 2018 apud PIRES, 2016, p. 30) mencionam que um único bloco segundo armazena centenas de transações que ocorrem na rede do *Bitcoin*. “Quando a transação é validada ela está pronta para ser coletada por um bloco e passar pelo processo de mineração”.

O processo de mineração é mais conhecido como o *Proof-of-Work* (PoW), de acordo com Franco (2018) e Bazan (2018), o minerador busca incluir novas transações em um bloco e encontrar uma solução matemática que o valide, para assim ser inserido à cadeia de blocos já existentes.

### 3. CADEIA DE SUPRIMENTOS (*SUPPLY CHAIN*)

A cadeia de suprimentos é um “subconjunto da cadeia de valor, a qual é focada em agregar valor a um serviço ou a um produto físico, a cadeia de suprimentos é preocupada principalmente com a produção, distribuição e vendas de produtos físicos” (SIMCHI-LEVI,



KAMINSKY, & SIMCHI-LEVI, 2000 *apud* SOUZA, CARVALHO, & LIBOREIRO, 2006, p. 703).

Tudo o que consumimos é um produto da cadeia de suprimentos. Os ativos em todo o mundo são extraídos, projetados, combinados, transportados e vendidos todos os dias através das cadeias de suprimentos que sustentam o comércio global. Embora as tecnologias estejam perturbando cada vez mais a indústria tradicional, esse fluxo de bens não foi reformado em anos (TAPSCOTT & TAPSCOTT, 2018) *apud* (BECKLAS, 2019, p. 27).

O gerenciamento de cadeia de suprimentos “destaca as interações logísticas que ocorrem entre as funções de *marketing*, logística e produção no âmbito de uma empresa, e dessas mesmas interações entre as empresas legalmente separadas no âmbito do canal de fluxo de produtos” (BALLOU, 2009, p. 28).

Ainda (BALLOU, 2009, p. 28), o autor menciona que a cadeia de suprimentos abrange todas as atividades relacionadas com fluxo e transformação de mercadorias desde o estágio de matéria-prima (extração) até o usuário final, bem como os respectivos fluxos de informações.

Existem vários problemas no setor de logística global, como a falta de transparência ou um mal-entendido entre agentes em diferentes camadas da cadeia de suprimentos. Devido a isso, muitos desafios relativos ao protocolo de transporte e origem do produto surgem (WILLIAMS, 2015 *apud* BECKLAS, 2019, p. 28).

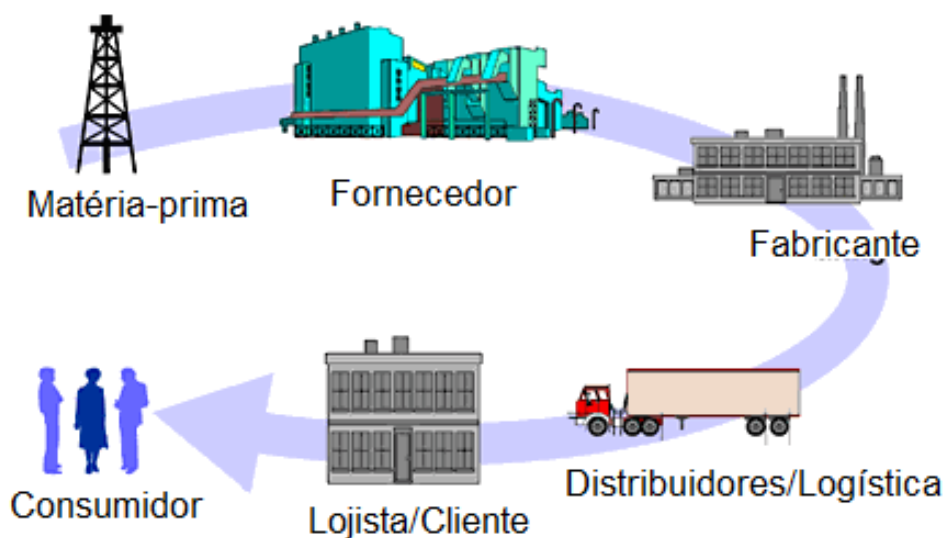
### 3.1. LOGÍSTICA

Para Ballou (2009), a definição de logística vem a ser uma gestão relativamente recente que agrega valor a produtos e serviços essenciais para satisfação do consumidor.

Logística é a atividade que visa coordenar o fluxo de materiais, produtos e serviços, através de equipamentos e mão de obra especializados, chegando sua responsabilidade até o serviço de pós-venda, enfatizando a minimização de custos, a satisfação do consumidor e a conquista de vantagem competitiva (DIAS, 1993 *apud* BRANDALISE, 2017).

Essa definição sugere que a logística é um processo que faz parte da cadeia de suprimentos, e não do processo por inteiro. A figura 3 apresenta as atividades pela ordem mais provável de sua concretização no processo logístico na cadeia de suprimentos.

Figura 3 - Visão de logística na cadeia de suprimentos



Fonte: (ALONSO, 2019)

Com base na observação da Figura 3, pode-se concluir que a Logística é o processo que cria utilidade de tempo e de localização aos bens e serviços de uma organização desde a matéria-prima até o cliente final (consumidor).

De acordo com Paura (2012), logística possui três atividades consideradas sua base, que são elas: Transporte, Manutenção de estoques e processamento de pedidos. Essas três atividades determina um fator crítico para que uma cadeia logística tenha um serviço adequado.

O transporte é a base para que um planejamento empresarial dê certo. O empresário sempre necessitará adquirir matéria-prima e transportá-la até suas instalações. A necessidade de enviar ou de buscar a mercadoria é outro ponto que fica evidente a correta operação de vias de transporte seja ela qual for (PAURA, 2012, p. 24).

Platt (2015) acredita que manutenção de estoque deve ser balanceada pela quantidade de materiais e produtos para a produção e o cliente, além das necessidades da empresa, que não ultrapassar o limite financeiro de capital dos estoques, já que isso demanda custos.

O processamento de pedidos segundo Platt (2015) é a realização do pedido pelos usuários até sua entrega. Nesse processamento é preciso processar e montar pedidos mais rapidamente, possibilitando que a entrega seja pontual e atendimento variado aos clientes.

Para Alonso (2019) dentro da cadeia de suprimentos, a logística pode ser dividida em 3 partes:

- ▣ Logística *Inbound* (Suprimento): é parte da logística empresarial que corresponde ao conjunto de operações associadas ao fluxo de materiais e informações para o suprimento (ou abastecimento), desde a fonte de matérias-primas até a entrada na fábrica.

- ▣ Logística Interna: engloba todos os fluxos de material e informação, movimentações físicas e operações que são realizadas dentro de uma empresa para a fabricação de um produto.
- ▣ Logística *Outbound* (Distribuição): se dá após o processo produtivo, quando se inicia o planejamento da distribuição das mercadorias até os clientes finais, ou seja, é todo o processo logístico que tem início quando a produção está completa e precisa ser escoada.

O tema logístico hoje é vital para as empresas à medida que otimiza recursos e aumenta a qualidade, o que significa, gastar menos com resultados melhores. Na logística, acompanhar as transações é uma atividade principal. Registrar ações e desempenho passados, bem como atividades planejadas, é de extrema importância neste campo (DOBROVNIK *et al.*, 2018, tradução autora).


#### **4. BLOCKCHAIN E LOGÍSTICA**

De acordo com Tijan *et al.* (2019), na cadeia de suprimentos há uma complexidade e falta de transparência nos processos, é de bastante interesse para as partes interessadas envolvidas no processo logístico introduzir e desenvolver a tecnologia *blockchain* para aprimorar os processos logísticos na cadeia de suprimentos, tornando-os mais sustentáveis.

Empreendimento dos setores de logística e manufatura tendem a implementar conceitos descentralizados (princípio da *blockchain*) para rastreamento de mercadorias e contêineres de transporte, por exemplo. Impulsionado pela demanda por maior transparência na cadeia de suprimentos (rastreamento do início ao fim) soluções técnicas abrangentes são imprescindíveis. *Blockchain* ou conceitos derivados inclinam-se no fornecimento de soluções para inúmeros problemas na logística.

Além do *hype* sobre mudanças radicais por meio de novas fontes de controle e influência baseadas em *blockchain*, bem como a promessa de reduzir drasticamente o custo das transações, a tecnologia *blockchain* realisticamente tem o potencial de se tornar o recorde para a grande maioria das transações na logística, acompanhar as transações é uma atividade principal. Registrar ações e desempenho passados, bem como atividades planejadas, é de extrema importância neste campo (DOBROVNIK *et al.*, 2018, p. 2, tradução autora).

A tecnologia *Blockchain* pode aumentar a eficiência e a transparência da cadeia de suprimentos e positivamente todos os processos logísticos, do armazenamento à entrega e pagamento. Além do aumento da transparência e segurança alcançadas através da *blockchain*, é possível acelerar o fluxo físico de mercadorias (TIJAN *et al.*, 2019, tradução autora).



E em logística, dados compartilhamento em toda a cadeia de suprimentos pode permitir níveis mais altos transparência, capacitando os consumidores a melhorar escolhas sobre os produtos que eles compram. Estes são apenas alguns das muitas oportunidades que a blockchain apresenta (KÜCKELHAUS, 2018, p. 3).

Bowersox e Closs (1996) *apud* Souza, Carvalho e Liboreiro (2006) apontam três razões para a necessidade de informações rápidas, em tempo real e com alto grau de precisão para uma gestão eficiente da logística e da cadeia de suprimentos.

Primeiro, clientes entendem que informações do andamento de uma ordem, disponibilidade de produtos, programação da entrega e dados do faturamento são elementos fundamentais do serviço ao cliente. Segundo, com a meta de redução do estoque em toda a cadeia de suprimentos, os executivos percebem que, com informações adequadas, eles podem, efetivamente, reduzir estoques e necessidades de recursos humanos. Especialmente, o planejamento de necessidades sendo feito usando informações mais recentes, permite reduzir estoques através da minimização das incertezas da demanda. Em terceiro, a disponibilidade de informações aumenta a flexibilidade com respeito a saber, quanto, quando e onde os recursos podem ser utilizados para obtenção de vantagem estratégica (BOWERSOX E CLOSS, 1996 *apud* SOUZA, CARVALHO, & LIBOREIRO, 2006, p. 707).

O operador logístico global alemão Kückelhaus (2018) que é uma empresa consultoria americana, elaborou um relatório sobre o potencial tecnológico do *blockchain* na logística com base em um protótipo aplicado à indústria farmacêutica. De acordo com ambas as empresas, a nova tecnologia pode ser aproveitada na gestão de ativos conferindo rastreabilidade, transparência e criando valor na cadeia logística. Esta plataforma inclusive pode auxiliar na gestão de contratos, evitando a necessidade de terceiros para validação.

Segundo Singh (2020), a tecnologia *Blockchain* fornece todos os recursos necessários para resolver as ineficiências de logística. Para que isso ocorra a *blockchain* precisa agir como a espinha dorsal da rede logística. Ele vai lidar com tudo, inclusive fornecendo os meios para registrar transações, criar um sistema eficiente e transparente e rastrear ativos com toda a documentação necessária. A estrutura descentralizada fornece a capacidade de participação de todas as partes da cadeia de suprimentos e sua natureza imutável e baseada em criptografia garante a segurança.

Com a “tecnologia *blockchain* na cadeia de suprimentos toda vez que um produto é trocado entre os lados, a transação pode ser documentada, criando um histórico permanente de um determinado produto, da fabricação à venda” (TIJAN & et al., 2019, p. 7, tradução nossa).

“Durante o ciclo de vida do produto, à medida que flui pela cadeia de valor (da produção ao consumo), os dados gerados em cada etapa podem ser documentados como uma transação, criando assim um histórico permanente do produto” (TIJAN *et al.*, 2019, p. 7, tradução autora).

Segundo Becklas (2019) a tecnologia *Blockchain* é útil para logística, permitindo uma visibilidade completa da cadeia de suprimentos. Sob visibilidade total, considera-se mostrar o

movimento de mercadorias em várias fases e processos da cadeia de suprimentos e apoiar a tomada de decisão dos operadores logísticos.

Essa maneira de desenvolver um processo de negócios de acordo com Tijan *et al.*, (2019) cumpriria a principal tarefa da logística, que é levar as mercadorias ao lugar certo, no momento certo, na quantidade certa e no estado original.

Segundo a IDC (*International Data Corporation*) *apud* Duarte (2019) “Em 2021, espera-se que os gastos anuais alcancem US\$ 9,7 bilhões” com tecnologia de *Blockchain*.

A *Blockchain* pode ajudar todas as partes envolvidas no envio a aumentar a sustentabilidade, reduzir ou eliminar fraudes e erros, melhorar o gerenciamento de inventário, minimizar os custos de correio, reduzir atrasos causados por papelada, desperdiçar e identificar problemas mais rapidamente (TIJAN *et al.*, 2019, p. 7, tradução nossa).

De acordo com World Economic Forum (2013) reduzir as barreiras da cadeia de suprimentos poderia aumentar o PIB mundial em quase 5% e o volume total de comércio em 15%.

## 5. RELEVÂNCIA DA APLICAÇÃO DO *BLOCKCHAIN* PARA LOGÍSTICA

Desde que as empresas passaram a fabricar produtos físicos, elas precisam providenciar a movimentação de matérias-primas para suas operações e produtos acabados a sua destinação, bem como organizar sua proteção, estocagem e controle de estoque, isso é denominado Logística (SLACK, 2015 *apud* PETRONI, MONACO, & GONÇALVES, 2018).

Neste trabalho observou-se os conceitos da logística dentro da cadeia de suprimentos. Com ao passar dos tempos começou a ser analisado a evolução tecnológica dentro desta área e os benefícios, destacando-se a utilização da tecnologia RFID-Identificação por rádio frequência. Segundo Lechner (2017), essa tecnologia é classificada com base no que está sendo localizado no processo de uma fábrica e nas abordagens de localização do leitor.

Continuamente com a evolução de novas tecnologias baseada em *Blockchain* para transporte e logística ajudará a gerenciar e rastrear o rastro de dezenas de milhões de contêineres em todo o mundo digitalizando o processo da cadeia de fornecimento de ponta a ponta para aumentar a transparência e o compartilhamento altamente seguro de informações entre parceiros comerciais (IBM, 2017 *apud* PETRONI, MONACO e GONÇALVES, 2018, p.70).

Badzar (2016) menciona que a tecnologia *blockchain* na logística pode contribuir significativamente na transparência de toda cadeia produtiva, ela é considerada como divulgação de informações e é reconhecida como a componente chave para torna um negócio sustentável. O compartilhamento de informações gera e melhora os relacionamentos entre fornecedores e clientes, tornando as transações mais eficientes.



De acordo com o recente relatório *Expert Insights do IBM Institute*, “a *blockchain* foi reconhecida como uma tecnologia que será implementada em várias cadeias de fornecimento para considerar os benefícios de visibilidade, otimização e previsão” (LIEBER, 2017 *apud* BECKLAS, 2019, p.28).

As informações relativas aos processos de envio serão digitais, o que permite que todos os participantes obtenham os dados relevantes a qualquer momento. “Conseqüentemente, isso reduz os riscos e aumenta a qualidade da entrega. Além disso, permitirá que as organizações diminuam a quantidade de resíduos, deterioração e defeitos” (LIEBER, 2017 *apud* BECKLAS, 2019, p.28).

Quando não há o compartilhamento pleno de informações, cada empresa passa a trabalhar com o que tem disponível e acaba tendo conclusões lógicas equivocadas. Sem essa comunicação, os custos de produção por unidade aumentam, como também com maiores leads times, menor disponibilidade do produto e danos no relacionamento entre os elos. A consequência esperada acaba sendo uma queda na lucratividade e valor, e uma queda geral na performance (Chopra, 2012 *apud* CARVALHO, 2019, p.10).

## 6. DEFINIÇÃO DO QUESTIONÁRIO

Dos estudos comentados no tipo de pesquisa, foram pré-selecionados aqueles que seguiram a metodologia exploratória e explicativa, sob o método de questionário. O objetivo foi buscar uma pesquisa, como base para desenvolver este presente estudo e com isso, ter uma base para avaliar a importância da adoção do *blockchain* no Brasil.

Os critérios de seleção para o questionário foram os seguintes: 1) Ter pessoas que trabalham em setores de logística como parte da amostra; 2) Ter Gestores de cadeia de suprimentos como parte da amostra; 3) Empresas do ramo logístico como parte da amostra, sendo eles com identidade anônima; 4) Elaboração de uma lista de perguntas feita pelo Formulários *Google*.

### 6.1 EXECUÇÃO DO FORMULÁRIO

A coleta de dados foi realizada entre os dias 30 de setembro e 10 de novembro de 2020. A ferramenta da coleta escolhida foi: Formulários *Google* (*Google Forms*), plataforma *online* gratuita para o desenvolvimento e execução de pesquisas. A conexão com os respondentes foi através de rede sociais, *LinkedIn*, *Facebook*, *WhatsApp* e *E-mail* e atingiu uma amostra considerada significativa de 40 respondentes.

A pesquisa conta com uma introdução onde é explicado o seu objetivo e sua definição sobre o *blockchain*, o tempo médio estimado de conclusão que é de 3 minutos, a

confidencialidade e agregação dos dados na hora da publicação, e a sinalização que a participação é voluntária, com a única finalidade de colaborar para o sucesso da pesquisa.

A estrutura do questionário desta pesquisa possui nove perguntas e uma autorização para uso de dados, comprometendo o sigilo do respondente e de sua empresa, onde é possível observar no Quadro 1 das perguntas, de caráter específico e geral tanto da organização como do informante.

Quadro 1 - Desenho final das perguntas da pesquisa de adoção de *blockchain* (Continua)

PERGUNTA	LÓGICA DA PERGUNTA	OBRIGATORIEDADE DE RESPONDER	OBJETIVO
1) Você trabalha ou já trabalhou (direta ou indiretamente) com logística?	Múltipla escolha	Mandatária	Entender o nível de conhecimento e participação
2) Quanto tempo trabalha (ou trabalhou) nessa área?	Múltipla escolha	Mandatária	Entender o nível de conhecimento e participação
3) Qual o tamanho da empresa que você trabalha (ou trabalhou) na área de logística?	Múltipla escolha	Opcional	Entender o dimensionamento da empresa
4) Na sua opinião quais são as maiores dificuldades da área de logística?	Parágrafo	Opcional	Entender a dificuldade da área de logística
5) O quanto você considera conhecer a Tecnologia <i>Blockchain</i> ?	Escala Linear	Mandatária	Entender o grau de conhecimento do respondente sobre a tecnologia <i>blockchain</i>
6) Você acha que a Tecnologia <i>Blockchain</i> poderia resolver algum problema da área de logística?	Múltipla escolha	Mandatária	Entender a visibilidade do respondente de desafios da implementação do <i>blockchain</i>
7) A empresa que você trabalha (ou trabalhou) faz o uso da Tecnologia <i>Blockchain</i> ?	Múltipla escolha	Mandatária	Entender se todas as empresas já utilizam a tecnologia.
8) Sua empresa está capacitando (ou já capacitou) os funcionários para essa era digital?	Múltipla escolha	Mandatária	Entender se a empresa está capacitando seus funcionários para a nova era digital
9) Como a Tecnologia <i>Blockchain</i> está ajudando na sua empresa?	Parágrafo	Opcional	Entender os benefícios que a tecnologia trouxe para empresa

Fonte: Autores, (2020).

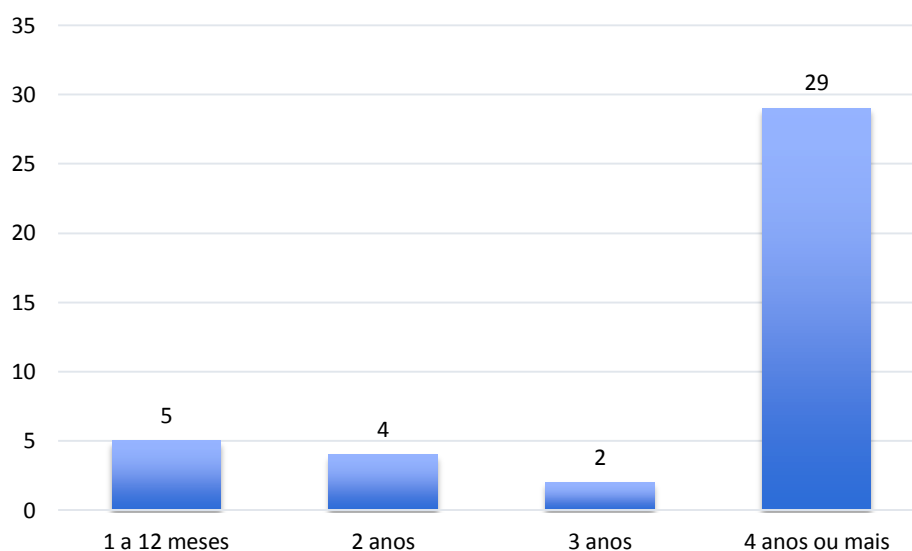
## 6.2 RESULTADOS

Nesta seção, são comentados os resultados do *Google Forms*, estruturada em nove perguntas. O questionário conseguiu capturar a amostra desejada, ainda que pequena a amostra possui 40 respondentes.

Para análise das evidências coletadas, optou-se por abordar as oito perguntas do questionário de múltipla escolha, com suas devidas respostas, assim possibilitando a identificação dos dados mais relevantes.

De acordo com questionário pode-se perceber que nem todos os respondentes tinha conhecimento sobre o *blockchain*, por ser uma tecnologia recente, porém, bastante conhecimento no setor de logística. Segundo os respondentes, a tecnologia poderia agregar para melhoria de diferentes gargalos citados. Os detalhes das perguntas e respostas podem ser observados nos gráficos 1 a 6 e nas tabelas 2 e 3:

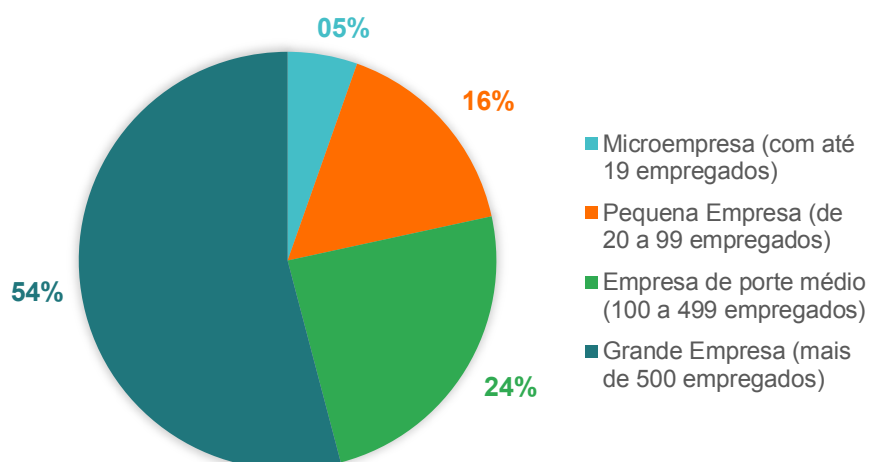
Gráfico 1 - Tempo de trabalho com logística dos agentes que responderam ao questionário



Fonte: Autores, (2020).

De acordo com gráfico 1, dos 40 respondentes da pesquisa, 72,5% deles trabalharam mais de 4 anos na área de logística. Os demais respondentes 5% correspondem para aqueles que trabalharam mais de 3 anos na área, 10% trabalham somente 2 anos e 12,5% trabalham 1 a 12 meses no setor de logística.

Gráfico 2 - Informação coletada sobre o tamanho da empresa que os respondentes trabalham/trabalharam na área de logística



Fonte: Autores, (2020).

De acordo com os resultados da pergunta 3 mostrados no Gráfico 2, foi observado que 54,1% dos entrevistados trabalham em empresas de grande porte com mais de 500 empregados, 25,3% dos respondentes trabalham em empresas de médio porte e o restante em pequenas e microempresas. Desta forma, acredita-se que isso poderia facilitar na aplicação do *blockchain* nas empresas de grande porte, por essas terem receita maior e assim possam investir nessa nova tecnologia.

Segundo (Borba, De Oliveira, & Venanzi, 2020), pode-se afirmar que o *blockchain* tem uma grande influência na cadeia de suprimentos, atualmente, é pequena, devido ao fato de ser uma tecnologia recente e com um conhecimento ainda pequeno por parte das empresas. Porém, se apresenta de fundamental importância, visto que muitas das grandes empresas, e até mesmo de médio porte, precisam dessa tecnologia para melhorar sua gestão.

A tabela 1 mostra os comentários de todos os respondentes sobre a pergunta escolhida. Percebe-se que em diversas companhias surge o mesmo problema como prazo, confiabilidade, transporte, segurança, custos e entre outros citados, assim uma única ferramenta iria resolver esses problemas em todas as empresas se fosse aplicado.

O *Blockchain* tem como potencial a garantia de integridade das informações compartilhadas, onde todas as partes interessadas sabem o que acontece em tempo real. Pensar no *blockchain* é pensar na transparência das informações do processo, que torna todo o ciclo mais confiável, reduzindo custos com erros por conta de falta de comunicação (CALIXTO, 2019, p. 5).

Tabela 1 - Opinião sobre as dificuldades da área de logística (Continua)

<b>Maiores dificuldades na logística abordada pelos colaboradores do questionário</b>	
<b>Data</b>	<b>Na sua opinião quais são as maiores dificuldades da área de logística?</b>
28/09/2020	Encontrar fornecedores que se adequem aos prazos que a minha empresa impõe;
29/09/2020	Organização;
29/09/2020	Alinhamento de coleta e entrega do material. <i>Feedbacks</i> positivos;
30/09/2020	Falta de segurança no transporte, frete com valores defasados, falta de pessoal qualificado entre outros;
30/09/2020	Capacitação profissional;
30/09/2020	Tempo;
01/10/2020	Inventário e frete;
01/10/2020	Treinamento em equipe, más condições nas estradas, defasagem do frete;
01/10/2020	Dificuldade de contratar profissionais devido a precariedade e condições de trabalho;
20/10/2020	Profissional capacitado a aplicar as ferramentas;
20/10/2020	Integração, automação e roteirização;
20/10/2020	Não integração a indústria 4.0;
20/10/2020	Prazo, confiabilidade, segurança e equipamentos;
20/10/2020	Nenhum

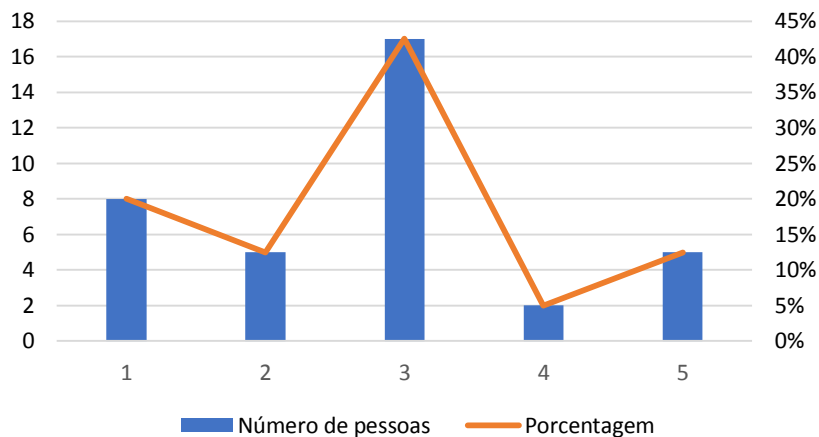
20/10/2020	Custos operacionais elevados, segurança no transporte e tecnologia defasada. Acredito ser esses 3 os mais difíceis;
20/10/2020	Não integração a indústria 4.0;
21/10/2020	Nenhum;
22/10/2020	Mão de obra qualificada;
22/10/2020	Em uma grande empresa com operações globais a comunicação eficiente e direcionada é um ponto de atenção que por vezes passa batido e prejudica o processo. Nas médias empresas a informação é gerida de maneira mais controlada, mas os gargalos por falta de recursos (operacional, produção, humano, instalação...) afeta as saídas. Nas pequenas empresas muitas vezes a gestão de informações é mal administrada. No geral, a burocracia interfere em qualquer operação;
22/10/2020	Depende do ramo, no meu caso e distribuição, o que impacta é os gargalos dos centros urbanos;
22/10/2020	Capacitação de dados logísticos;
22/10/2020	Lead time;
22/10/2020	Educação e Infraestrutura;
22/10/2020	Investimentos da Administração pública, principalmente nos modais de transporte. Outro ponto são as empresas que não são focadas em Logística, exemplo representante comercial que acha que logística não é importante e só administra estoque, por isso não enxerga oportunidade com o setor;
23/10/2020	Custos logístico;
23/10/2020	Nenhum;
23/10/2020	Integração das áreas, comunicação e integração de processos;
24/10/2020	Uma grande ausência de segurança no transporte de cargas;
25/10/2020	Gerenciamento de processos;
26/10/2020	Falta de comunicação;
29/10/2020	Falta de tecnologia;
29/10/2020	Estoques, transporte e entregas;
30/10/2020	Custos atrelados à transporte e last mile;
31/10/2020	Tecnologia;
03/11/2020	Mão de obra qualificada;
03/11/2020	Nenhum;
03/11/2020	A questão da comunicação, que impacta no entendimento inadequado das necessidades e falta espaço para o armazenamento correto;
03/11/2020	Cumprir prazos, domínio do <i>supply chain</i> e logística reversa adequada;
04/11/2020	É estrutural, no Brasil as Estradas estão cada dia mais precárias, por exemplo;
05/11/2020	Nenhum.

Fonte: Autores, (2020).

No gráfico 3 é apresentado o nível de conhecimento da tecnologia *blockchain* entre os participantes do questionário, onde o nível 1 tende a representar que os respondentes não conhecem a tecnologia e o nível 5 conhece bem. Dentre 40 respondentes, somente 17 pessoas tinha conhecimento do *blockchain*, em torno de 42,5% do total. É um nível satisfatório por ser uma tecnologia recente. Isso mostra que os gestores, empresas e pessoas que trabalham na área de logística estão se qualificando para nova era digital.



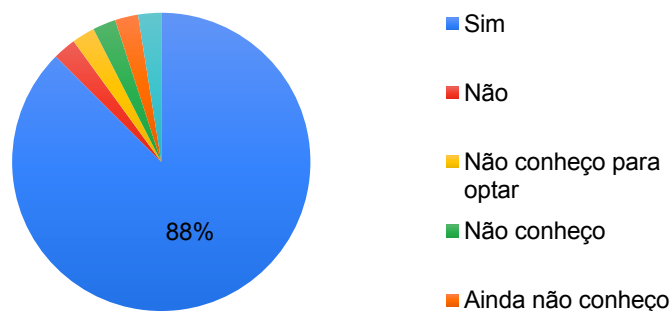
Gráfico 3 - Conhecimento da Tecnologia *Blockchain* pelos agentes que responderam ao questionário



Fonte: Autores, (2020).

No gráfico 4 tem-se perguntas sobre a importância da tecnologia, onde a ampla maioria reconhece a importância desta tecnologia (88%).

Gráfico 4 - Opinião sobre a importância da Tecnologia *Blockchain* na área de logística

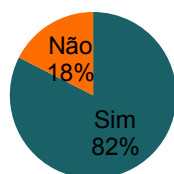


Fonte: Autores, (2020).

O gráfico 5 mostra o percentual das empresas das quais os respondentes trabalham, quantas utilizam dessa tecnologia, demonstrando que 825 dos respondentes trabalham em empresas que a utilizam.

Gráfico 5 - A quantidade de empresas que os agentes trabalham que fazem o uso da Tecnologia *Blockchain*

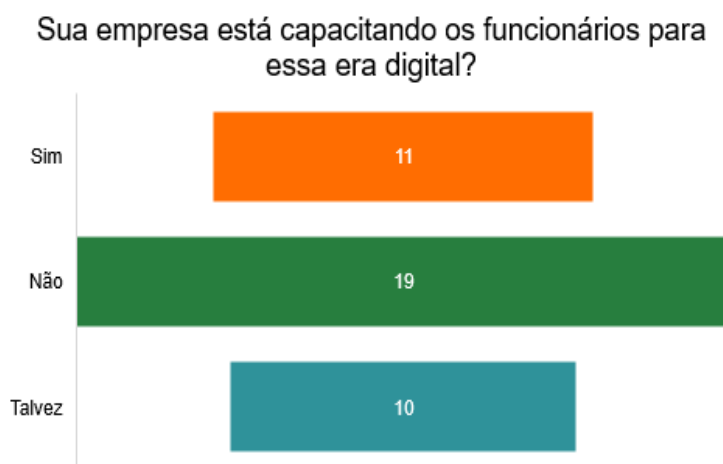
A empresa que você trabalha faz o uso da Tecnologia *Blockchain*?



Fonte: Autores, (2020).

Como resposta para a quantidade de respondentes referente a capacitação de seus quadros para nova era digital percebe-se que praticamente metade, (19/40), suas empresas não estão se preparando para essa possível revolução tecnológica. 25% dos respondentes não sabem se a empresa tem política de capacitação continuada nessa temática. Para o gráfico 6, foi perguntado sobre a capacitação nessa temática.

Gráfico 6 - Quantidades de agentes que estão sendo capacitados para nova era digital



Fonte: Autores, (2020).

De acordo com os resultados dos gráficos 4, 5 e 6, foi analisado que 87,5% dos respondentes estão cientes que a tecnologia *blockchain* trará benefícios para área de logística e que 82% já utilizam em suas empresas, mas que as empresas que os respectivos trabalham não estão capacitando seus funcionários para a modernidade da *internet*. Pessoas não capacitadas, não evoluem e não melhoram os processos.

Na Tabela 3 é descrito pelos respondentes como a tecnologia *blockchain* está auxiliando na melhoria das empresas os principais benefícios foram a rastreabilidade, segurança da informação, comunicação direta das partes interessadas e melhorias nos procedimentos.

Tabela 3 - Como a Tecnologia Blockchain está ajudando nas empresas que os respondentes trabalham (Continua)

<b>Como o uso da Tecnologia Blockchain está ajudando as empresas</b>	
<b>Data</b>	<b>9) Como a Tecnologia Blockchain está ajudando na sua empresa?</b>
28/09/2020	A implantação de tecnologia eletrônica de rastreamento de nossos produtos e serviço, creio que seja um dos passos necessários e que estão direcionando os colaboradores para essa nova realidade;
29/09/2020	-
29/09/2020	Desconheço essa tecnologia;
30/09/2020	-
30/09/2020	Já tem algum tempo que somente dou consultoria, porém pela minha experiência não existe método ou técnica ruim, mas sim, que são empregadas em momento ou de forma inadequados;
30/09/2020	Não sei dizer;

01/10/2020	-
01/10/2020	Não tem essa tecnologia;
01/10/2020	-
20/10/2020	Não estou na empresa atualmente;
20/10/2020	Segurança da informação;
20/10/2020	-
20/10/2020	Não estão usando a tecnologia <i>blockchain</i> ;
20/10/2020	-
20/10/2020	Não utilizamos esta tecnologia no momento;
20/10/2020	-
21/10/2020	-
22/10/2020	-
22/10/2020	Ajuda no gerenciamento das informações trocadas com fornecedores e clientes, internos e externos, e possibilitam ações pontuais e assertivas para solução de problemas e execuções de atividades;
22/10/2020	Sim
22/10/2020	-
22/10/2020	Não sei, talvez no setor de Transportes;
22/10/2020	Rastreabilidade;
22/10/2020	Eles não utilizam essa tecnologia;
23/10/2020	Não implementamos na empresa;
23/10/2020	-
23/10/2020	Acredito que esta tecnologia venha contribuir para a agilidade na tomada de decisões, por parte das empresas;
24/10/2020	-
25/10/2020	Não é aplicado na minha empresa;
26/10/2020	Não conhecemos;
29/10/2020	-
29/10/2020	Melhoria de procedimentos;
30/10/2020	Atualmente, não se aplica;
31/10/2020	Não existe;
03/11/2020	-
03/11/2020	-
03/11/2020	-
03/11/2020	Facilitará na rápida pesquisa para solução de problemas e melhoria no atendimento ao cliente;
04/11/2020	Desconheço a utilização na Empresa que trabalho atualmente;
05/11/2020	Muito.

Fonte: Autores (2020).

Para (Presa, 2018), os principais benefícios do *blockchain* por exemplo, no rastreamento de cargas, onde existe uma comunicação entre várias empresas dentro da cadeia para produzir os dados de rastreamento. Interação das empresas envolvidas na cadeia, desde o recolhimento do material, status do transporte da entrega, até o recebimento da carga no seu destino.

Usando o *Blockchain*, esse processo será praticamente todo automatizado. “A transportadora coloca o contrato assinado no *Blockchain*, o embarcador confirma e, depois disso, cada entrega entra como uma informação gravada no *Blockchain* e ao final do mês é preciso apenas somar todas as entregas” (PRESA, 2018, p. 1).

## CONCLUSÃO

O presente estudo descreve as características da *blockchain*, para logo enquadrar sua importância na gestão de cadeia de suprimentos da indústria de logística. Foram expostos os benefícios e sua funcionalidade nas melhorias dos processos, baseando nos casos divulgados nos trabalhos acadêmicos e no nível de conhecimento dos respondentes que trabalham na área da pesquisa através do Formulário Google.

A logística é vital para as organizações, consumidores e para economia. Ela por sua vez apresenta vários desafios como atraso de entregas, perda de documentação, erros, fonte de documentação e falta de capacitação entre os colaboradores de uma empresa, esses obstáculos podem ser minimizados e até evitados pela implementação da *blockchain*.

A *blockchain* apresenta diversas vantagens como seguradora de transparência, rastreabilidade, segurança, eficiência, confiabilidade e imutabilidade; esses podem ser boas soluções para consertar a cadeias de suprimento no que se refere a área logística, mesmo se a aplicação for simples pode trazer grandes benefícios no setor de uma empresa e nos seus custos.

Analisou-se os resultados, é possível concluir que metade das pessoas que responderam o questionário trabalham em empresas de grande porte com mais de 500 empregados. Foi possível identificar que só 42,5% dos participantes da pesquisa tinham devido conhecimento sobre a tecnologia *blockchain*.

Adicionalmente, existe uma carência da usabilidade da tecnologia e uma falta de interesse ou de conhecimento das empresas que os respondentes trabalham em relação a adoção. Embora 87,5% concordam que a tecnologia *blockchain* resolveria alguns problemas na área de logística, só 17,5% das empresas fazem o uso da ferramenta. Sobre a capacitação para nova era digital também abordada na pesquisa, só 27,5% descreveram que suas empresas investem em tecnologia. A tecnologia *blockchain* tem ganhado grande atenção nos últimos anos, começou no setor financeiro, atualmente é crescente em outros setores, a quantidade de pesquisas que buscam entender e explorar o seu funcionamento só aumenta. Essa ferramenta irá causar impacto nos próximos anos gerando uma demanda de interesse global.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, F. **A abordagem *Lean* na cadeia de suprimentos.** Disponível em Glean: <https://www.glean.com.br/single-post/A-abordagem-Lean-na-cadeia-de-suprimentos>. Acesso em 19 de junho de 2020.

AQUINO, M. **Adoção de blockchain na gestão de cadeias de suprimentos do Brasil**. Tese de Doutorado. São Paulo: Fundação Getúlio Vargas, 2019.

BALLOU, R. **Gerenciamento da Cadeia de Suprimentos/Logística Empresarial**. 5 ed. Bookman Editora, 2009.

BADZAR, A. **Blockchain for securing sustainable transport contracts and supply chain transparency**. Master's Study, Lund University, Helsingborg, Sweden, 2016.

BECKLAS, R. **Estudos dos motivadores organizacionais para o desenvolvimento de uma solução em blockchain no controle logístico de produtos perecíveis**. Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2019.

BRANDALISE, L. **Administração de Materiais e Logística**. Simplíssimo Livros Ltda, 2017.

BORBA, F.; DE OLIVEIRA, L.; VENANZI, D. **A interferência do Blockchain na Gestão de riscos de Cadeias de Suprimentos**. Refás-Revista Fatec Zona Sul, v. 6, n. 5, p. 1-14, 2020.

BOWERSOX, D. J.; CLOSS, D. J.; COOPER, M. B.; BOWERSOX, J.C. **Gestão logística da cadeia de suprimentos**. 4ª Edição. São Paulo: Artmed, 2014.

CALIXTO, J. **Blockchain e sua utilização nos processos logísticos**. FATEC LOG, São Paulo, p. 1-10, 2019.

CARVALHO, M. S. R. M. **A trajetória da internet no Brasil: do surgimento das redes de computadores à instituição dos mecanismos de governança**. Unpublished Estudos de Ciência e Tecnologia no Brasil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CARVALHO, P. **O impacto da blockchain nas cadeias de suprimentos**. Mundo Logística, 1-12, 2019.

CHANG, J.; KATEHAKIS, M.N.; MELAMED, B.; SHI, J. **Blockchain design for supply chain management**. Available at SSRN 3295440, p. 1-36, 2018.

COINTELEGRAPH. **Como funciona a tecnologia blockchain?**. e-publi, 2020. Disponível em: <https://cointelegraph.com.br/bitcoin-for-beginners/how-blockchain-technology-works-guide-for-beginners>. Acesso em 17 de junho de 2020.

DOBROVNIK, M.; HEROLD, D. M.; FURST, E.; KUMMER, S. **Blockchain for and in Logistics: What to Adopt and Where to Start**. *Logistics*, v. 2, n. 3, p. 18, 2018.

DUARTE, L. **Blockchain na Indústria 4.0: o futuro conectado de ponta a ponta, rastreabilidade e processos automatizados**. Disponível em: <https://administradores.com.br/artigos/blockchain-na-industria-4-0-o-futuro-conectado-de-ponta-a-ponta-rastreabilidade-e-processos-automatizados>. Acesso em 20 de Junho de 2020.

FORMULÁRIOS GOOGLE. Pesquisa de opinião sobre a tecnologia *Blockchain* na área de logística, 2020. Disponível em: [https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLScUfQlcTP8bUprFgZVYNX0eZs4QP4D\\_VZu56f1fJZiQH0IsA/viewform?usp=sf\\_link](https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLScUfQlcTP8bUprFgZVYNX0eZs4QP4D_VZu56f1fJZiQH0IsA/viewform?usp=sf_link). Acesso em 30 de setembro de 2020.



FRANCO, A.; BAZAN, V.; FELIX, S. **Criptomoedas: melhor que dinheiro**. São Paulo: Empiricus, 2018.

HERRERO, D. **Aplicación de la tecnología BlockChain en el Supply Chain en los Sectores Industriales**. Universidad de Valladolid, 2018.

IHODL. **Guia de blockchain para principiantes**. e-publi 2017. Disponível em: <https://pt.ihodl.com/tutorials/2017-06-29/guia-de-blockchain-para-principiantes/>. Acesso em 10 de Junho de 2020

KÜCKELHAUS, M. et al. **Blockchain in logistics**. DHL Customer Solutions and Innovation, 2018.

LAMOUNIER, L. **A História da Tecnologia Blockchain: Conheça sua Timeline**. 101 Blockchains, 2018. Disponível em: <https://101blockchains.com/pt/historia-da-tecnologia-blockchain/>. Acesso em 10 de Junho de 2020.

LECHNER, J.; GÜNTNER, W. A.; NOSOVIC, S.; ASCHER, A. **Context-based monitoring of logistic process events using passive UHF RFID technology**. In: 2017 IEEE International Symposium on Robotics and Intelligent Sensors (IRIS). IEEE, 2017. p. 260-265.

LIMA, B., HITOMI, F., & OLIVEIRA, G. (2018). **Aplicação da tecnologia blockchain em ambientes corporativos**. Fasci-Tech, v. 1, n. 13, p. 1-8, 2018.

MACEDO, R. T; FRANCISCATTO, R.; CUNHA, G. B. DA.;

BERTOLINI, C. **Redes de computadores**. Santa Maria, Rio Grande do Sul: UFSM, 1 ed., 2018.

MIRANDA, J.; ZUCHI, J. **Tecnologia blockchain: a disrupção na indústria financeira**. Revista Interface Tecnológica, v. 15, n. 2, p. 457-469, 2018.

MONEY. **West Virginia to introduce mobile phone voting for midterm elections**. CNN Business, 2018. Disponível em: <https://money.cnn.com/2018/08/06/technology/mobile-voting-west-virginia-voatz/index.html>. Acesso em 06 de abril de 2020.

NAKAMOTO, S. **Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system**. Manubot, 2019.

NEERAJA, D.; MEHTAB, D.; CHANDANI, P. **Supply Chain and Logistics For The Present Day Business**. Procedia Economics and Finance, v. 11, n. 14, p. 665-675, 2014.

NEVES, A. **Entenda como funcionam as blockchains**. Canaltech, 2018. Disponível em: <https://canaltech.com.br/blockchain/entenda-como-funcionam-as-blockchains-111258/>. Acesso em 21 de maio de 2020.

PAURA, G. **Fundamentos da Logística**. Curitiba: Instituto Federal do Paraná, 2012.

PETRONI, B. C. A.; MONACO, E.; GONÇALVES, R. F. **Uso de blockchain em Smart Contracts Logísticos: Uma Revisão Sistemática**. South American Development Society Journal, v. 4, n. Esp01, p. 63, 2018.

PIRES, T. P. **Tecnologia Blockchain e suas aplicações para provimento de transparência em transações eletrônicas**. 2016.

PLATT, A. **Logística e Cadeia de Suprimentos**. 3ª ed. Florianópolis: Departamento de Ciências da Administração/ UFSC, 2015.

PRESA, C. **Especialista explica como usar *Blockchain* na Logística**. Mundo Logística, Maringá-PR, 2018. Disponível em: <https://revistamundologistica.com.br/entrevistas/especialista-explica-como-usar-blockchain-na-logistica>. Acesso em 24 de novembro de 2020.

SANTOS, D. R.; MENEZES, J. F.; GENTILIN, V. L. S.; SANTANNA, S. C. **Token Economy - Uma nova maneira de investir**. EUROPEAN ACADEMIC RESEARCH, v. VIII, p. 1842, 2020.

SILVA, F. G. C.; SILVA, F. C. da.; CASTRO, A. de.; YANO, I. H. **Avaliação da técnica de blockchain na rastreabilidade na agroindústria a sucroenergética**. In: Embrapa Informática Agropecuária-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 39., 2019, Santos. Os desafios da engenharia de produção para uma gestão inovadora da Logística e Operações: anais. Rio de Janeiro: ABEPRO, 2019., 2019.

SILVA, V.; BOVÉRIO, M. BLOCKCHAIN: uma tecnologia além da criptomoeda virtual. **Revista Interface Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 109-121, 2018.

SINGH, N. **Blockchain In Logistics: The Role of Blockchain 2020**. 101 Blockchains, 2020. disponível em: <https://101blockchains.com/blockchain-in-logistics/>. Acesso em 09 de junho de 2020.

SOUZA, G. D. de.; CARVALHO, M. do. S. M. V. de.; LIBOREIRO, M. A. M. **Gestão da cadeia de suprimentos integrada à tecnologia da informação**. Revista de Administração Pública, v. 40, n. 4, p. 699-729, 2006.

TAPSCOTT, D.; TAPSCOTT, A. **Blockchain revolution: how the technology behind bitcoin is changing money, business, and the world**. Penguin, 2016.

TAPSCOTT, D.; TAPSCOTT, A. **Blockchain Revolution: How the Technology Behind Bitcoin and Other Cryptocurrencies is Changing the World**, First Portfolio. 2018.

TIJAN, E.; AKSENTIJEVIĆ, S.; IVANIĆ, K.; JARDAS, M. **Blockchain technology implementation in logistics**. Sustainability, v. 11, n. 4, p. 1185, 2019.

WILLIAMS, R. **How Bitcoin's Technology Could Make Supply Chains More Transparent**. Coindesk, 2015. Disponível em: <https://www.coindesk.com/how-bitcoins-technology-could-make-supply-chains-more-transparent>. Acesso em 07 de junho de 2020.

WORLD ECONOMIC FORUM. **Enabling Trade Valuing Growth Opportunities**, 2013. Disponível em: [http://www3.weforum.org/docs/WEF\\_SCT\\_EnablingTrade\\_Report\\_2013.pdf](http://www3.weforum.org/docs/WEF_SCT_EnablingTrade_Report_2013.pdf). Acesso em 20 de junho de 2020.

<http://edicaodobrasil.com.br/2020/07/24/setor-de-delivery-cresce-mais-de-94-durante-pandemia/>

# CAPÍTULO 4

## A APRENDIZAGEM BASEADA EM PROBLEMAS (*PBL-PROBLEM-BASED LEARNING*) APLICADA NA EDUCAÇÃO EM ENGENHARIA: ESTUDO DE CASO NO CURSO DE ENGENHARIA DA COMPUTAÇÃO

[Edson Pedro Ferlin](#), Pós-Doutorado em Cidade Digital Estratégica, ABENGE

### RESUMO

A aprendizagem baseada em problemas, ou Problem-Based Learning (PBL), tem-se mostrado como um mecanismo eficaz no processo de ensino e aprendizagem em várias áreas da educação, e no caso da engenharia isso acaba tendo um papel crucial no aprendizado e na aplicação do conhecimento. Neste trabalho apresenta-se um estudo de caso da aplicação do PBL em um curso de Engenharia da Computação, por meio de uma disciplina denominada de Projeto Integrador.

**PALAVRAS-CHAVE:** PBL, Processo Ensino e Aprendizagem, Educação, Engenharia.

### INTRODUÇÃO

O PBL (*Problem-Based Learning*) ou aprendizagem baseada em problemas (ABP) é uma metodologia de ensino e aprendizagem que utiliza problemas – coerentes para com a futura atuação dos estudantes como profissionais e cidadãos – para iniciar, focar e motivar a aprendizagem dos conhecimentos conceituais, procedimentais e atitudinais.

Essa é uma característica importante tendo em conta que pesquisas sobre perfis profissionais indicam claramente a necessidade de os cursos de engenharia promoverem habilidades (trabalho em grupo, comunicação oral e escrita e resolução de problemas) e atitudes (ética, responsabilidade profissional e social, adaptabilidade e disposição para a aprendizagem contínua e autônoma), além de garantirem uma base conceitual sólida aos estudantes.

Neste trabalho apresenta-se a proposta de um PBL no Curso de Engenharia da Computação da Faculdade Padre João Bagozzi, denominada de Projeto Integrador que consiste no desenvolvimento de um projeto integrado multidisciplinar envolvendo as diversas disciplinas do período.

O projeto integrador vem ao encontro dos objetivos fundamentais do processo ensino e aprendizagem, pois coloca o estudante como ator principal de sua aprendizagem. Ainda deve-se destacar que uma característica básica desse projeto é a questão da multidisciplinariedade, além de explorar os vários níveis do processo cognitivo, principalmente os do nível

metacognitivo, descrito na Taxonomia dos Objetivos Educacionais de Bloom (BLOOM, 1956) e revisada por Anderson (ANDERSON & KRATHWOHL, 2001).

A multidisciplinariedade está fundada em um saber-fazer, em que se pressupõe uma abordagem prática consolidada por uma forte conceituação teórica, que é um dos quatro pilares da educação (FERLIN *et al*, 2005). O assunto multidisciplinariedade é explorado em diversas referências, dentre as quais pode-se citar Ferlin *et al* (2004), Pilla *et al* (2009), Pilla & Ferlin (2010) e Teixeira *et al* (2010).


No Curso de Engenharia da Computação da Faculdade Padre João Bagozzi a multidisciplinariedade permeia todas as disciplinas e períodos do curso e é materializada por meio dos Projetos Integradores envolvendo as disciplinas tanto profissionais quanto de formação geral, culminando com o Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), que explora a capacidade cognitiva dos estudantes.

### **A APRENDIZAGEM BASEADA EM PROBLEMAS (*PROBLEM-BASED LEARNING* - PBL)**

O *Problem-based learning* (PBL), ou *aprendizagem baseada em problemas*, é uma técnica de ensino e aprendizagem que foi implantada inicialmente na faculdade de Medicina da Universidade canadense McMaster, na década de 1960. Uma característica marcante de processos que envolvem PBL é que neles os estudantes tornam-se responsáveis por definir os objetivos educacionais, os meios que vão utilizar, o que vão aprender e com o que vão trabalhar (BARRET, 2004).

Os conceitos fundamentais para PBL, difundidos por *Center for Teaching and Learning* da Stanford University (STANFORD, 2001), são: a) apresentação inicial de problemas do tipo “*precariedade estruturados*” ao invés de totalmente pré-especificados; b) ensino centrado no estudante ao invés de centrado no professor; c) trabalhos em grupos ao invés de individualizados; d) professores como facilitadores ao invés de disseminadores de conhecimentos.

O PBL fundamenta-se em princípios educacionais e em resultados da pesquisa em ciência cognitiva, os quais mostram que a aprendizagem não é um processo de recepção passiva e acumulação de informações, mas de construção de conhecimentos. Para que informações se tornem conhecimento é preciso ativar conceitos e estruturas cognitivas existentes a respeito do assunto, permitir aos estudantes que as elaborem e as resinifiquem dentro do seu contexto sociocultural.



Alguns fundamentos práticos do PBL, destacados em Melo (2013) são: a) os problemas expostos aos estudantes devem ser, de preferência, “*precariamente estruturados*” (*ill-structured problems*), que são os que permitem que se desenvolvam diversas soluções potenciais, autênticos (reais), ou seja, devem ser os problemas enfrentados pelos profissionais; b) os estudantes devem ser envolvidos em práticas e problemas autênticos, sendo obrigados a desenvolverem ações autênticas para solucioná-los; c) os estudantes devem trabalhar em pequenos grupos (em torno de cinco membros; nunca além de oito); d) os grupos devem ser liderados/orientados por um tutor/facilitador dos trabalhos, que deve fornecer ao grupo estratégias de aprendizagem e nunca ser um fornecedor de soluções prontas; e) os grupos devem ser interdisciplinares, contando, se possível, com colaboradores de outras áreas de conhecimentos inter-relacionadas.

Um problema “*precariamente estruturado*” é aquele que: 1) requer mais informações para ser entendido do que as inicialmente disponíveis; 2) pode ser resolvido por diferentes modos; 3) muda na medida em que são obtidas novas informações sobre ele; 4) gera interesse e possíveis controvérsias entre os estudantes; 5) é aberto e complexo o suficiente para demandar colaboração e esforços mentais fora do usual; 6) contem conteúdos reais e relacionados às disciplinas do curso; e 7) não permite que os estudantes tenham certeza *a priori* de terem tomado as decisões corretas (STANFORD, 2001).

Pode-se classificar os formatos de PBL em quatro modelos, e que são caracterizados em função dos contextos de ensino-aprendizagem e que foram sintetizados por Ribeiro (2008):

- **McMaster original:** em que uma sequência de problemas forma a espinha dorsal do currículo e os conhecimentos necessários para sua solução são, em grande parte, buscados pelos próprios estudantes, que trabalham em grupos (8 a 12 estudantes) facilitados por um tutor;
- **Híbrido:** no qual o currículo tem um componente curricular central no qual problemas/projetos são trabalhados por grupos de estudantes facilitados por tutores. Este núcleo de problemas é informado por componentes curriculares (i.e., módulos, matérias e laboratórios), que lhe dão suporte, cabendo aos professores responsáveis por estes componentes a escolha da melhor metodologia para ensinar seus conteúdos (i.e., por meio de aulas expositivas, seminários, visitas externas, etc.).
- **Parcial:** em que está integrado em um componente (ou mais) dentro de um currículo convencional. Neste caso, um conjunto de problemas é utilizado para introduzir, estruturar e aprofundar os conteúdos deste componente.



- **Post-holing:** no qual os problemas são utilizados dentro de um componente curricular trabalhado convencionalmente (i.e., aulas expositivas) quando o professor deseja aprofundar um determinado assunto ou integrar os conceitos já vistos.

## **O CURSO DE ENGENHARIA DA COMPUTAÇÃO E A DISCIPLINA DE PROJETO INTEGRADOR**

O Curso de Engenharia da Computação da Faculdade Padre João Bagozzi, em Curitiba-Paraná, está organizado em cinco anos no regime semestral, totalizando 10 períodos. Cada período contém um conjunto de disciplinas, na qual cada disciplina tem uma carga horária diferenciada, e que totaliza 4320 horas, sem contar o Estágio Curricular Supervisionado e as Atividades Complementares.


A disciplina de Projeto Integrador (FERLIN & OLIANI, 2014) (FERLIN & OLIANI, 2015) está fundamentada tanto no Projeto Político-Pedagógico do Curso de Engenharia da Computação (BAGOZZI, 2013a) quanto no Projeto Político-Pedagógico Institucional da Faculdade Padre João Bagozzi (BAGOZZI, 2013b).

Nesse aspecto a disciplina de Projeto Integrador se enquadra no modelo denominado de PBL Híbrido, no qual a disciplina tem um papel central no processo enquanto as demais disciplinas do período dão suporte para o desenvolvimento do projeto multidisciplinar.

A disciplina de Projeto Integrador é uma unidade curricular integradora, desenvolvida ao longo do semestre, congregando as demais disciplinas do período, com o objetivo de proporcionar ao estudante a construção de conhecimento científico sobre determinada área, por meio do planejamento, organização e execução de proposta acerca de uma situação-problema previamente formulada/escolhida no contexto profissional.

A avaliação dessa disciplina é composta por:

- Apresentação oral;
- Relatórios;
- Trabalho Escrito (monografia e artigo técnico-científico);
- Autoavaliação dos estudantes;
- Avaliação pelos estudantes;
- Projeto – aulas e orientações;
- Vídeo demonstrativo (3 a 5 minutos).



O plano de ensino, cronograma e calendário é proposto pelo professor da disciplina de Projeto Integrador em conjunto com os professores do período em reunião pedagógica no início de cada semestre e aprovado pela coordenação do curso.

Sob orientação, porém não presencial, mas sob coordenação dos próprios grupos de estudos, o professor da disciplina deve orientar a execução e o desenvolvimento do projeto. Os estudantes deverão se apropriar dos estudos e construção do projeto nos espaços físicos da instituição. A disciplina de Projeto Integrador é a responsável por fomentar a multidisciplinaridade entre as demais disciplinas do período. O professor dessa disciplina tem como missão sob orientação da coordenação do curso, interagir com os professores das demais disciplinas para que haja efetivamente a multidisciplinariedade.

O professor da disciplina, num primeiro momento, com os estudantes, deve explanar sobre a proposta da disciplina, como será seu desenvolvimento, seu calendário, metodologia, calendário acadêmico, plano de ensino e pactuar com os estudantes as regras de vivência, orientação e trabalho.

Num segundo momento, o professor da disciplina deve, por meio de uma dinâmica e ou atividade específica, montar grupos de estudos que trabalharão com mínimo de 2 e máximo de 4 estudantes, entregar ficha de inscrição (formulário próprio) e os grupos formalmente serão integrados, bem como as regras de orientação.

Num terceiro momento, o professor da disciplina deve, conforme motivo ou motivos dos projetos, orientar os grupos para a elaboração de questões técnicas para o estudo sobre o tema. Para o plano operacional, suas etapas e recursos, o professor deve montar uma dinâmica para que os estudantes/grupos compreendam a importância e desenvolvam a competência de planejar. Deve, ainda, desdobrar o planejamento em cronograma – neste mesmo terceiro momento, o professor revisita seu plano de aula e cronograma de orientação, inserindo datas de orientação aos grupos para que os mesmos insiram em seus cronogramas. O professor também autoriza o plano e cronograma dos grupos.

No quarto momento, o professor da disciplina de Projeto Integrador interage com os professores das demais disciplinas de maneira que os colegas saibam sobre os projetos e orientem as competências essenciais e complementares da sua disciplina que contribuam para o desenvolvimento do projeto.

Em um quinto momento, são ser feitas as orientações específicas em sala de aula, intercaladas com acompanhamento das disciplinas.

A etapa final é o momento das apresentações públicas para a Banca de Professores (com critérios de avaliação previamente divulgados aos estudantes) e das correções dos relatórios/trabalho escrito.

A nota final da disciplina de Projeto Integrador é composta por 3 (três) notas parciais (AV1, AV2 e AV3). A nota parcial AV1 é composta por dois componentes (Orientação e Pré-Banca) e realizada pelo professor orientador da disciplina. A nota parcial AV2 é decorrente da média das notas da Banca de Professores, realizada por no mínimo 2 (dois) professores do curso/período, que avalia a monografia e a apresentação. E, por último a nota parcial AV3 que leva em consideração alguns elementos, como cumprimento do prazo de entrega dos documentos (monografia, artigo, vídeo), autoavaliação (do estudante e do líder/grupo), além do resumo/artigo do trabalho.

Ainda, a nota final da disciplina de Projeto Integrador corresponde a 30% na nota das demais disciplinas do período, justamente por seu caráter de integrar em um único projeto as outras disciplinas.

## O PROJETO INTEGRADOR

O objetivo geral do Projeto Integrador é que agregue os saberes de diversas disciplinas/áreas em um projeto multidisciplinar desenvolvido ao longo do semestre letivo.

Os estudantes, em equipe, escolhem um tema para pesquisa em tecnologia atual com a intenção de desenvolver a capacidade crítica de avaliar as mudanças tecnológicas, e a implementação de um protótipo de *hardware* e/ou de *software*, além dos documentos técnicos (relatório e artigo). Também deveu-se gerar conhecimento em termos de atualização de tecnologia e adaptação a elas mediante trabalho de pesquisa, discussão em grupo e aprimoramento intelectual. Salienta-se que o tema teve que ser aprovado pelo professor da disciplina de Projeto Integrador.

Os projetos integradores implementados até o momento possuem alguns quesitos que servem como elementos norteadores na definição do tema e do projeto:

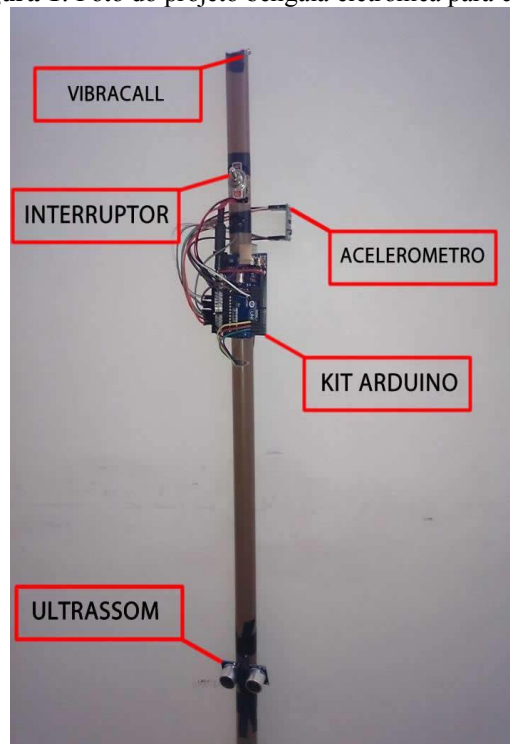
- **Projeto Integrador I:** desenvolvimento de um aplicativo em Portugol implementado em Visualg;
- **Projeto Integrador II:** aquisição de grandezas físico-químicas utilizando um *kit* microprocessado Arduino;
- **Projeto Integrador III:** desenvolvimento de um sistema computacional utilizando o Arduino, com no mínimo um sensor (temperatura, ultrassom, luminosidade,

acelerômetro e etc) e no mínimo um atuador (led, motor e etc), programado em linguagem C, para aquisição de grandezas físicas;

- **Projeto Integrador IV:** desenvolvimento de um sistema computacional para acessar/interfacear com um dispositivo móvel (*mobile*), e nesse caso foi utilizado dispositivo utilizando o sistema Androide.
- **Projeto Integrador V:** desenvolver um sistema computacional para aquisição de dados via *kit* microprocessado e o armazenamento das informações em um banco de dados e a visualização em um sistema *web*.

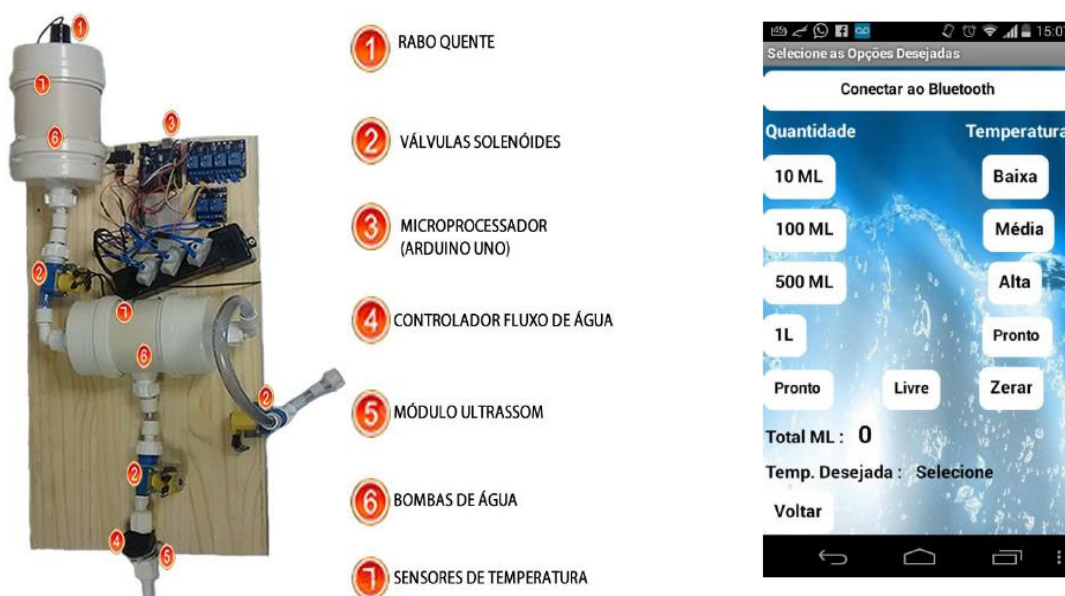
Um exemplo de projeto desenvolvido na disciplina de Projeto Integrador I é o projeto “*Bengala eletrônica para cegos*” (SILVA *et al*, 2014), que é um dispositivo eletrônico/computacional desenvolvido para auxiliar a locomoção de pessoas com deficiência visual, utilizando sensores ultrassônicos, acelerômetros, e com resposta vibro-tátil, como mostrado na Figura 1.

**Figura 1:** Foto do projeto bengala eletrônica para cegos.



Outro exemplo de projeto desenvolvido no Projeto Integrador IV é o projeto “*Sistema Misturador Automatizado e Controle de Processos de Escoamento de Água*” (GREINERT *et al*, 2015), que é um sistema (embarcado) eletrônico microprocessado com conexão com um dispositivo *mobile*, que além de automatizar e facilitar algumas ações operacionais, também ajuda na redução do consumo e gastos relacionados à água em residências, comércios e indústrias, como mostrado na Figura 2.

**Figura 2:** Foto do projeto e do aplicativo *mobile* do Misturador Automático e de Controle de Escoamento de Água.



## AValiação DOS ESTUDANTES

No semestre 2015/1 foi realizada uma pesquisa de opinião com os estudantes do Curso de Engenharia da Computação que estão matriculadas nas disciplinas de Projeto Integrador sobre alguns aspectos qualitativos e quantitativos.

O questionário consistiu em três perguntas nas quais os estudantes atribuíram notas de 0 a 10 sobre os seguintes aspectos quantitativos:

- **Questão 1** - *Qual a nota que você atribui para a disciplina de Projeto Integrador?*
- **Questão 2** - *Que nota você atribui para a disciplina de Projeto Integrador no aspecto de ela estar contribuindo para a sua formação acadêmica/profissional?*
- **Questão 3** - *O quanto a disciplina de Projeto Integrador está contribuindo para motivá-lo a novas descobertas?*

O gráfico da Figura 3 apresenta as notas por período atribuídas pelos estudantes na Questão 1 (Avaliação Geral), na qual se avalia a disciplina de um modo geral, e em que se percebe que os valores foram próximos, resultando na média 8,7, com destaque na nota dos estudantes do 1º Período.

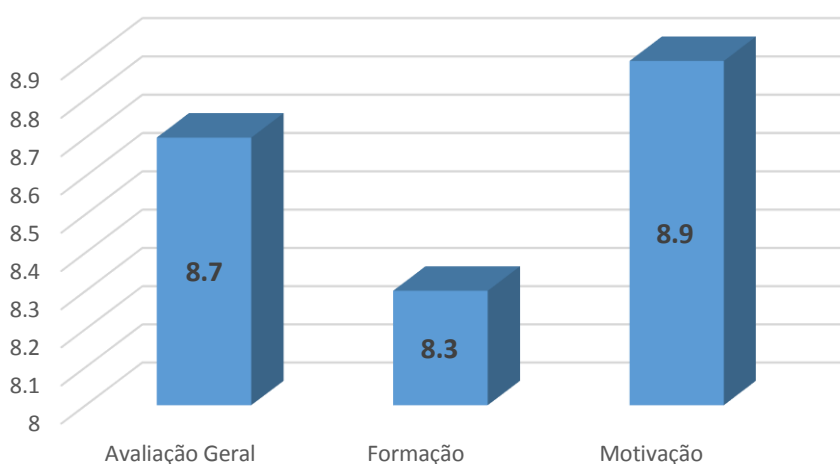
Ainda no gráfico da Figura 3 apresenta as notas por período atribuídas pelos estudantes na Questão 2 (Formação), na qual se avalia a percepção dos estudantes de quanto a disciplina



contribui para a formação acadêmica/profissional, e em que se percebe que os valores foram próximos, resultando na média 8,3.

Também no gráfico da Figura 3 apresenta as notas por período atribuídas pelos estudantes na Questão 3 (Motivação), na qual se avalia a percepção do quanto a disciplina contribui para a motivação a novas descobertas, resultando na média 8,9. Constata-se que os estudantes dos períodos iniciais se mostram mais motivados com o Projeto Integrador, e esse valor decai nos outros períodos, justamente pela carga de estudo nas disciplinas nos outros períodos ser maior.


**Figura 3:** Avaliação dos Estudantes



Nessa mesma pesquisa foi solicitado que os estudantes fizessem comentários sobre a disciplina de Projeto Integrador, e foram selecionados comentários para retratar a visão dos estudantes sobre a disciplina:

- *“Apesar de pouco tempo de curso, eu percebo o objetivo da disciplina e o seu potencial para descobrirmos coisas e aplicá-las em nosso projeto, o que é um grande diferencial”;*
- *“É um diferencial na faculdade, ter esse acesso, facilita matérias futuras, além de ampliar nosso conhecimento. Motiva fazer várias pesquisas que ao longo do tempo vai aumentando o empenho”;*
- *Muito boa a disciplina, e tem feito que eu descubra novas tecnologias, abriu caminhos para entender as necessidades do mercado de trabalho. O avaliador faz com que eu me esforce e busque sempre um projeto mais completo que o anterior”.*

A pesquisa de opinião com os estudantes também destacou alguns pontos que necessitam de uma maior atenção e consideração para aprimoramento do processo e da



disciplina de Projeto Integrador, como os seguintes alguns comentários que os estudantes fizeram:

- Necessidade de mais tempo para o desenvolvimento do projeto;
- Dificuldade dos estudantes em trabalhar em equipe, resultando em desavenças e contratempos;
- Dificuldade em conciliar o tempo de desenvolvimento com as demais disciplinas;
- Algumas vezes falta de base para entender todos os conceitos.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O PBL é uma realidade no Curso de Engenharia da Computação da Faculdade Padre João Bagozzi em Curitiba-PR, e é materializado na disciplina de Projeto Integrador e que fortalece o processo de ensino e aprendizagem.

Uma das características fundamentais do Projeto Integrador do Curso de Engenharia da Computação é a multidisciplinariedade e que engloba os diversos saberes e conhecimentos trabalhados nas disciplinas do período e até mesmo de outras disciplinas quem ainda estão por vir.

Destaca-se também o engajamento e motivação dos estudantes para com o desenvolvimento do Projeto Integrador, pois é uma oportunidade única para a aplicação dos conceitos e teorias estudadas nas disciplinas do período em um projeto de cunho prático, em

Também se percebe que o Projeto Integrador é um elemento ativo no processo de busca e descoberta do saber agregando conhecimentos tanto teóricos e quanto empíricos.

Outro ponto a ser destacado é que os estudantes aprendem a trabalhar em equipe, no gerenciamento das atividades da equipe/projeto e com os conflitos que surgem no decorrer do desenvolvimento do projeto.

Também, salienta-se que os professores atuam fortemente no processo, desde o auxílio para a definição do tema, quanto no acompanhamento, além de validar o projeto durante todo o processo.

## REFERÊNCIAS

ANDERSON, Lorin W.; KRATHWOHL, David R. **A Taxonomy for Learning, Teaching, and Assessing**. New York: Longman, 2001.

BAGOZZI, Faculdade Padre João. **Projeto Político-Pedagógico do Curso de Engenharia da Computação**. Faculdade Padre João Bagozzi, Curso de Engenharia da Computação, 2013.

BAGOZZI, Faculdade Padre João. **Projeto Político-Pedagógico Institucional da Faculdade Padre João Bagozzi**, Faculdade Padre João Bagozzi. Curitiba-PR, 2013.

BARRET, T. **Understanding Problem - based Learning**. In: Handbook of enquiry & problem based learning. Disponível em <http://www.nuigalway.ie>. 2004.

BLOOM, Benjamin S. (Ed.). **Taxonomy of Educational Objectives: The classification of Educational Goals: Handbook I, Cognitive Domain**. New York: Longman, 1956.

FERLIN, Edson Pedro; OLIANI, Douglas. **A Disciplina de Projeto Integrador como Elemento Norteador do Processo Ensino-Aprendizagem: a Experiência do Curso de Engenharia da Computação**. Anais: XLII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia-COBENGE 2014. Juiz de Fora-MG, 2014.

FERLIN, Edson Pedro; OLIANI, Douglas. **Análise da Implantação do Projeto Integrador no Curso de Engenharia da Computação**. Anais: XLIII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia- COBENGE 2014. São Bernardo do Campo-SP, 2015.

FERLIN, Edson Pedro; PILLA JR, Valfredo; CUNHA, José Carlos. **A Multidisciplinariedade Aplicada no Ensino no Curso de Engenharia da Computação**. Anais: XXXII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia - COBENGE 2004. Brasília-DF, 2004.

FERLIN, Edson Pedro; PILLA JR, Valfredo; SAAVEDRA, Nestor. **The Theory-Practice Partnership**. Anais: 6th IEEE Annual International Conference - ITHET 2005. Juan Dolio, Dominican Republic, 2005.

GREINERT, Eraldo, SILVA, Eric; ZANARDI, Marlon O; FERLIN, Edson Pedro. **Sistema Misturador Automatizado e Controle de Processos de Escoamento de Água**. 6º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP – CINTEC 2015. Itapetininga - SP, 2015.


MELO, R.C de. **Estratégias de ensino e aprendizagem baseadas em problemas (PBL) no ensino tecnológico**. VIII Workshop de Pós-graduação e Pesquisa do Centro Paula Souza. Sistemas produtivos: da inovação à sustentabilidade. ISSN: 2175-1897. 2013.

PILLA JR, Valfredo; FERLIN, Edson Pedro. **Os Níveis De Aprendizagem da Taxonomia de Bloom Aplicados em uma Disciplina de um Curso de Engenharia da Computação**. Anais: XXXVIII Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia – COBENGE 2010. Fortaleza-CE, 2010.

PILLA JR, Valfredo; FERLIN, Edson Pedro; PERRETO, Mauricio. **A Multidisciplinaridade no Curso de Engenharia da Computação: um Estudo de Caso Envolvendo as Disciplinas de Sistemas Digitais e de Processamento Digital de Sinais**. Anais: XXXVII Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia – COBENGE 2009. Recife-PE, 2009.

RIBEIRO, Luis Roberto de Camargo. **Aprendizagem Baseada Em Problemas (PBL) Na Educação em Engenharia**. Revista de Ensino de Engenharia, v. 27, n. 2, p. 23-32. ISSN 0101-5001. 2008.

SILVA, Eric; VITALINO, Leandro; ZANARDI, Marlon O; FERLIN, Edson Pedro; CICHACZEWSKI, Ederson. **Bengala para Detecção de Obstruções ao Caminhar para uma PCD Visual**. XXVI Congresso Regional de Iniciação Científica & Tecnológica em Engenharia – CRICTE 2014. Alegrete - RS, 2014.



STANFORD UNIVERSITY. **Speaking of teaching**. Stanford University Newsletter on Teaching, Vol.11, No. 1, 2001.

TEIXEIRA, Maristela Weinfurter; CUNHA, José Carlos; CICHACZEWSKI, Ederson; AGUIAR, Giancarlo de França; FERLIN, Edson Pedro. **Situações-Problema como Prática de Multi, Inter e Transdisciplinaridade na Engenharia da Computação da Universidade Positivo**. Anais: XXXVIII Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia – COBENGE 2010. Fortaleza-CE, 2010.

# CAPÍTULO 5

## A TORRE DE HANÓI NO PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DO CONHECIMENTO E MATEMATIZAÇÃO DA FUNÇÃO EXPONENCIAL

José Simão de Oliveira Neto, Graduando de Matemática, URCA  
Pâmela Ferreira Martins, Graduanda de Química, URCA  
Rodolfo Sérgio de Oliveira, Graduanda de Química, URCA  
Fábio Alexandre Santos, Professor, URCA  
Luciana Maria de Souza Macêdo, Professora, URCA

### RESUMO

A pesquisa apresenta como objetivo primordial a inserção do quebra-cabeça Torre de Hanói em aulas de Matemática, ministradas através do Programa de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID), a fim de introduzir conceitos matemáticos, em especial Função Exponencial. A abordagem da intervenção pedagógica foi realizada com uma turma do 2º Ano do Ensino Médio de uma escola da rede pública de ensino, localizada na cidade de Juazeiro do Norte/CE. Em contato com os estudantes da Educação Básica pudemos perceber a falta de compreensão de alguns conceitos de Matemática. Visando sanar essa defasagem, buscamos aplicar o quebra-cabeça a fim de contribuir para uma aprendizagem mais dinâmica e envolvente. Para isso, estipulamos os seguintes objetivos específicos: despertar interesse dos alunos na área; mostrar a importância da Matemática no cotidiano; nortear o conteúdo de função exponencial através do jogo Torre de Hanói. A pesquisa realizada possui caráter qualitativo, visto que analisamos a contribuição do referido jogo como ferramenta facilitadora na compreensão do conteúdo de função exponencial, conjuntamente o interesse despertado nos discentes em participar ativamente da aula. Ao fragmentar o método em etapas, foi possível adquirir habilidades como concentração, raciocínio lógico, trabalho cooperativo invés de competitivo para incentivar grupos de estudos e, paralelamente, estimular a leitura e escrita em sala de aula, aspecto investigativo, necessário para formulação de estratégias. Com isso, resultou-se em uma base para facilitar a assimilação do conteúdo requerido, em que ao longo dessas fases do método executado, permitiu-se que os objetivos apontados fossem alcançados com êxito.

**PALAVRAS-CHAVE:** Função Exponencial. Matemática. Torre de Hanói.

### INTRODUÇÃO

Indiscutivelmente a metodologia “tradicional” vem deixando marcas na vida de muitos educandos – principalmente quando se trata da Matemática, considerada uma matéria chata e de difícil compreensão. Ademais, é evidente que a aliança com o método usual, prejudica grande parte dos estudantes, desarticulando o desempenho do conhecimento, levando o aprendiz a compreender o assunto de forma superficial. Nesse contexto, almejando melhorar a compreensão dos alunos sobre o conteúdo de função exponencial, fez-se necessária a presente pesquisa, cujo finalidade foi encontrar as devidas soluções que amenizassem a grande defasagem nesse assunto, e paralelamente, trabalhar os conteúdos de Matemática de forma mais



prazerosa.

Na busca pelo aprendizado e prazer nas aulas sobre exponenciação, a solução encontrada foi trabalhar com jogos. Eles chamam a atenção dos alunos à medida que atende a aquisição de diversas habilidades e do conhecimento a ser alcançado


De acordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais, PCN (BRASIL, 1997, p. 36), “um aspecto relevante nos jogos é o desafio genuíno que eles provocam no aluno, que gera interesse e prazer”. Com isso, fica claro que a intervenção lúdica é uma ferramenta capaz, tanto de reavivar o ambiente que apresenta-se inativo quanto de estimular os alunos a terem autonomia e curiosidade de aprender. Nessa perspectiva, o uso dos jogos prende a atenção dos alunos, deixando a aula cooperativa e participativa.

Com a ajuda do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID/2018-2020), a pesquisa foi desenvolvida em uma das duas escolas atendidas pelo programa na cidade de Juazeiro do Norte/CE. Nesta escola, foi possível detectar que uma grande parte dos estudantes concluem o 1º Ano do Ensino Médio sem compreender o conteúdo de função exponencial.

Além disso, na mesma escola, existe um extremo desinteresse e desmotivação para buscar compreender os assuntos que envolvem a Matemática. Visando sanar essa defasagem, tentamos encontrar uma contribuição para o ensino de Matemática e algo que tivesse um impacto em imediato, o que nos levou a pensar em uma solução sobre “Como instigar o aluno a matematizar o conteúdo de função exponencial com o auxílio da Torre de Hanói, levando em consideração o desinteresse dos alunos na matéria?”.

Mas, o que é Torre de Hanói? A Torre de Hanói é um “quebra-cabeça” que trabalha com o raciocínio lógico, memória e concentração. Esse jogo é composto de três hastes presas em uma base, com um determinado número de discos – esses têm formatos variados e devem seguir uma ordem decrescente, ou seja, ir do maior para o menor. O objetivo desse passatempo é conseguir transpor todos os discos de uma haste para outra (astes das extremidades), com o menor número de movimentos possíveis e obedecendo a duas regras específicas: nenhum disco maior pode ficar em cima de um disco menor e somente é permitido movimentar uma peça a cada vez.

O real motivo da escolha é a performance que a ferramenta adotada pode nos proporcionar. Nessa perspectiva, não podemos nos restringir apenas em abordar o conteúdo, mas em desenvolver as habilidades que podem ser adquiridas. Sendo assim, utilizar o jogo Torre



de Hanói no processo de construção do saber matemático referente ao conteúdo de função exponencial, desenvolvendo e possibilitando mecanismos que produzam uma efetiva aprendizagem, motivando os discentes a pensar. Então, devemos associar e validar tudo aquilo que contribuirá de alguma forma para aprendizagem no presente ou em um possível futuro. Para isso, estabelecemos alguns objetivos. Entre eles: despertar interesse dos alunos na área, desenvolvendo habilidades que estão adormecidas; mostrar a importância da Matemática em diferentes situações do dia a dia, despertando interesse dos alunos; nortear o conteúdo de função exponencial através do jogo Torre de Hanói, buscando estimular os alunos a pensar.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A Torre de Hanói é um jogo desenvolvido no ano de 1883, pelo matemático francês Edouard Lucas, no Vietnã, na cidade de Hanói. Inicialmente vendido como um brinquedo. Existem relatos que Lucas baseou-se em uma suposta lenda Hindu para criar o Jogo. Agora segue a lenda (Ferrero, 1991; Machado, 1992; apud Oliveira; Calejon; Brito; 2016, p. 4):

No tempo de Benares, cidade santa da Índia, sob a cúpula que marcava o centro do mundo, existia uma bandeja de bronze com três agulhas de diamantes, cada uma de um palmo de altura e da grossura do corpo de uma abelha. Durante a Criação, Deus colocou 64 discos de ouro puro em uma das agulhas, o maior deles imediatamente acima da bandeja e os demais, cada vez menores, por cima. Esta torre foi chamada de Torre de Brahma. Dia e noite os sacerdotes trocavam os discos de uma agulha para outra, de acordo com as leis imutáveis de Brahma. Essa lei dizia que o sacerdote do turno não poderia mover mais de um disco por vez, e que o disco fosse colocado na outra agulha, de maneira que o debaixo nunca fosse menor do que o de cima. Quando todos os 64 discos tivessem sido transferidos da agulha colocada por Deus no dia da Criação para outra agulha, o mundo deixaria de existir. Dizem os sábios que o mundo foi criado há 4 bilhões de anos aproximadamente e os monges, desde a criação, estão movendo os discos na razão de 1 disco por segundo. [...].

Não é de hoje que o ensino de Matemática vem sendo reprovado e as aulas são, em alguns casos, vistas por esta perspectiva: o conteúdo aprendido não tem utilidade, é baseado na decoreba e manejo de fórmulas, o único recurso do professor consiste, praticamente, em “saliva e giz” (LORENZATO; FIORENTINI, 2009; apud Castilho, 2010). Nesse sentido, faz-se necessário a buscar por uma matemática agradável, que vise à aprendizagem de forma significativa.

De acordo com D’Ambrosio (1996, p. 31), “interessa à criança, ao jovem e ao aprendiz em geral aquilo que tem apelo às suas percepções materiais e intelectuais mais imediatas. Por isso proponho um enfoque ligado a situações mais imediatas”. Sem dúvidas, o jogo propõe uma situação imediata, tanto no desafio de criar estratégias para solucionar o enigma quanto no de matematizar o conteúdo para satisfazer as regras do jogo. Assim, deve buscar metodologias que oportunizem aprender os conteúdos, ao mesmo tempo em que não julguem a atividade como

entediante.

Os jogos e as brincadeiras são ferramentas bastante utilizadas nos Anos Iniciais do Ensino Fundamental, e normalmente, nos Anos Finais esta ferramenta vai perdendo a utilização nas aulas de Matemática. A partir disso, permitiu refletir e questionar se isso está relacionado e é um dos fatores que fazem com que os alunos, a contar no 6º Ano do Ensino Fundamental, perder o prazer de estudar Matemática e, também, o fato desta disciplina perder o seu encanto.

São as regras do jogo que distinguem, por exemplo, jogar buraco ou tranca, usando o mesmo objeto, o baralho. Tais estruturas sequenciais de regras permitem diferenciar cada jogo, permitindo superposição com situação lúdica, ou seja, quando alguém joga, está executando as regras do jogo e, ao mesmo tempo, desenvolvendo uma atividade lúdica. (KISHIMOTO, 2008, p. 17).

Essa ferramenta, por si só promove desenvolvimento de diferentes habilidades, mas para atingir metas específicas é necessário que haja planejamento e que o professor instigue o aluno a conciliar o jogo com a teoria ensinada. São encobertos de prazer e a sua interação pode gerar conhecimento. Neles pode ser trabalhada a socialização, empatia, habilidades psicomotoras, raciocínio lógico, pensamento crítico e entre outros. Para Lopes (2001, p. 23; apud TEXEIRA, FRANZEN, ENGLER, 2015), “é muito mais eficiente aprender por meio de jogos e, isso é válido para todas as idades, desde o material até a fase adulta. O jogo em si, possui componentes do cotidiano e o envolvimento de despertar o interesse do aprendiz, que se torna sujeito ativo do processo.


A utilização de materiais manipulativos faz com que o aluno aprenda com autonomia e receba uma aprendizagem mais efetiva, haja vista que com os jogos, podemos ter o contato com a teoria de forma mais palpável. Além de trabalhar com habilidades como: raciocínio lógico, alteridade, coordenação motora, pensamento crítico, desenvolvimento de habilidades psicomotoras, entre outras mais. É necessário que seja pensado para que o estudante interaja com o objeto e não o professor utilizando para demonstrar algo.

Na manipulação do material didático a ênfase não está sobre os objetos e sim sobre as operações que com eles se realizam. Discordo das propostas pedagógicas em que o material didático tem a mera função ilustrativa. O aluno permanece passivo, recebendo a ilustração proposta pelo professor respondendo sim ou não a perguntas feitas por ele. (CARVALHO, 1990, p.107 apud SARMENTO, 2010).

Vários professores apresentam o jogo e as regras, mas não propõe fazer o desenvolvimento de uma situação didática que torne o aluno protagonista do processo de aprendizagem. Já que, a apresentação do jogo é uma roupagem imposta ao ensino tradicional.

## **METODOLOGIA**

Alguns alunos não compreendem o assunto de função exponencial no 1º Ano do Ensino



Médio, resultante das defasagens que encontram nos conteúdos das séries anteriores e da concepção antipática que assume a matéria para algumas pessoas. Dessa forma, em busca da construção do conhecimento através de uma ferramenta que pode além de suprir as necessidades anteriores e em algo que trouxesse desconforto diante da fama que vive a disciplina. Assim, diante de muitas pesquisas, aplicar o jogo torre de Hanói vem contribuir e alcançar determinados patamares. Partindo dessa premissa, a pesquisa realizada possui caráter qualitativo, visto que analisou-se a contribuição do referido jogo como ferramenta facilitadora na compreensão do conteúdo de função exponencial, conjuntamente o interesse despertado nos discentes em participar ativamente da aula.

É propício argumentar que esse método foi aplicado em uma turma do 2º ano do Ensino Médio de uma escola da rede estadual de ensino, a qual está localizada na cidade de Juazeiro do Norte/CE. A mesma apresenta um índice de desenvolvimento muito baixo. Como já foi mencionado, com a ajuda do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência, nos levou a criar um método que além de eficiente, é atrativo. Destarte, a aula foi ministrada para uma turma de 30 estudantes e dividida em 3 grupos. Essa mesma aula foi observada pela Professora Titular, mas sem interferência no processo.

É possível compreender e definir o conceito de função exponencial através da aplicabilidade da Torre de Hanói. Em recorrência, vamos buscar trabalhar com o conceito sem especificar o conteúdo, para que eles não se restrinjam a aquisição de determinados conhecimentos, mas desenvolvam habilidades ocultas. No desenvolvimento da aula, será necessário fragmentar todo o processo.

Inicialmente o jogo/atividade foi apresentado para turma. E logo depois, pedimos a um dos participantes para fazer a leitura da lenda diante de toda a sala. Em seguida, foi feita a seguinte indagação: “Imagine que vocês são monges e a cada um segundo devam mover uma peça, em quantos anos vocês levariam para destruir o mundo?” A resposta foi apenas para curiosidade, por isso que, no horário da aula, a pergunta somente foi respondida quando alcançamos o nosso objetivo. No entanto, respondendo a pergunta motivadora, sabendo que um ano tem 31 536 000 segundos, ainda veremos mais a diante que, a equação que descreve o número de movimentos mínimos com 64 discos é  $2^{64} - 1$ . Logo se tomar o quociente  $2^{64} - 1$  e o divisor 31 536 000, concluímos que levarão, aproximadamente, 584 bilhões de anos para o mundo se acabar. É evidente que esse foi um dos momentos que instigaram os alunos a terem mais curiosidade nas próximas aulas.

Em posterior, os alunos foram divididos em grupos e ficaram todos em voltas de uma mesa. Com isso, cada grupo ficou responsável por no mínimo uma peça. Vale ressaltar que trabalhamos em grupo por dois motivos: nem sempre haveria jogos suficientes para suprir a demanda da turma e trabalhar em coletivo, principalmente com esse utensílio, e proporciona uma melhor visão espacial. Sugerimos que todos tivessem a oportunidade de tentar realizar a tarefa, para que assimilassem o conteúdo através do jogo.

Ao longo da situação didática, os discentes foram instigados a montar o quebra cabeça variando a quantidade de discos de 1 até 5, para que eles pudessem assimilar o raciocínio do quebra cabeça. O mediador solicitou que os alunos aumentassem gradativamente o número de peças, dessa forma estimando um tempo e intercalando os alunos. Os grupos foram orientados a contarem os movimentos e anotarem, assim surgindo mediante a competitividade, a cooperatividade.

Para todos os efeitos, construíram uma tabela na lousa, preenchendo com a variação dos números de discos e os movimentos mínimos que os aprendizes encontraram. Destarte, devem ser estimulados a pensar em estratégias para encontrar um número mínimo de movimentos para quaisquer número de discos. Para isso, foram indagadas algumas perguntas norteadoras, como por exemplo: “Se ao invés de cinco discos fossem seis discos, quantos movimentos no mínimo, vocês realizariam a atividade?”, “E se fossem sete discos?”, “E se fossem oito discos?”, “E se fossem n?”. É claro que, nem sempre teremos respostas que contribuam diretamente na construção do conhecimento, mas isso não implica dizer que devemos descartar essas soluções, ao contrário, acatarmos e sempre motivarmos a pensar mais.

Segue a tabela que foi escrita no quadro branco, mas vale ressaltar que o preenchimento ocorreu de acordo com os menores valores que os estudantes conseguiram executar:

**Quadro 1:** Relação dos Discos e Movimentos

Número de Discos (k)	Quantidade de Movimentos Mínimos (P(k))	Função
1	1	$P(k) = 2^1 - 1$
2	3	$P(k) = 2^2 - 1$
3	7	$P(k) = 2^3 - 1$
4	15	$P(k) = 2^4 - 1$
5	31	$P(k) = 2^5 - 1$
6	63	$P(k) = 2^6 - 1$
7	127	$P(k) = 2^7 - 1$
8	255	$P(k) = 2^8 - 1$
9	511	$P(k) = 2^9 - 1$
10	1023	$P(k) = 2^{10} - 1$



⋮	⋮	⋮
$n$	$2^n - 1$	$P(k) = 2^n - 1$

**Fonte:** Elaborado pelos autores (2020).

Após a conclusão de todo esse processo, apresentamos, sem nenhuma contradição, que a equação para encontrar o número mínimo de movimentos possíveis para solucionar o jogo é dada por  $f(n) = 2^n - 1$ , para todo  $n$  pertencente aos números naturais, exceto o zero, tal que  $n$  representa o número de discos. É necessário enfatizar que nesse presente trabalho iremos, por curiosidade, demonstrar por meio do Princípio da Indução Finita, mas caso algum aluno questionasse sobre o surgimento da fórmula, seria comentada superficialmente. Pois requer um alto nível de abstração, além do que pode deixá-los mais desmotivados quanto à disciplina.

No decorrer da situação, estávamos abordando um assunto que eles já deveriam ter adquirido conhecimento. O esperado era conseguir obter mais que uma aplicação da função exponencial com o jogo, mas também desenvolver a noção e definição de função exponencial através da situação didática. Vale ressaltar, que no decorrer da atividade, indagamos algumas perguntas, as quais tínhamos uma grande possibilidade de alcançar o propósito.

Ficamos na expectativa de que os educandos se desafiassem para conseguir atingir a meta estabelecida a cada nível e, paralelamente, tivessem a construção do conhecimento mediada por um profissional. Dentro da sala de aula, os alunos deveriam assimilar não como um jogo, mas como parte da aula. Para isso, foi preciso, por meio da ferramenta, buscar meios que promovessem a efetiva aprendizagem. É válido destacar que esse trabalho teve como fundamento desenvolver o projeto centrado no aluno, objetivando produzir um papel ativo.

## DEMONSTRAÇÃO

Seja a função exponencial  $P(n) = 2^n - 1$ , para todo  $n \in \mathbb{N}^*$ . Iremos demonstrar a partir do Princípio de Indução Finita que essa relação é válida.

Base de Indução:  $P(1) = 2^1 - 1 = 1$ , que é verdadeiro de acordo com as experiências.

Hipótese de Indução: Supondo que existe um  $k > 1$  e  $k \in \mathbb{N}$  tal que  $P(k) = 2^k - 1$  é válido.

Passo Indutivo: Agora precisamos mostrar que existe um  $k + 1$  discos tal que  $P(k + 1)$  é também verdadeiro.

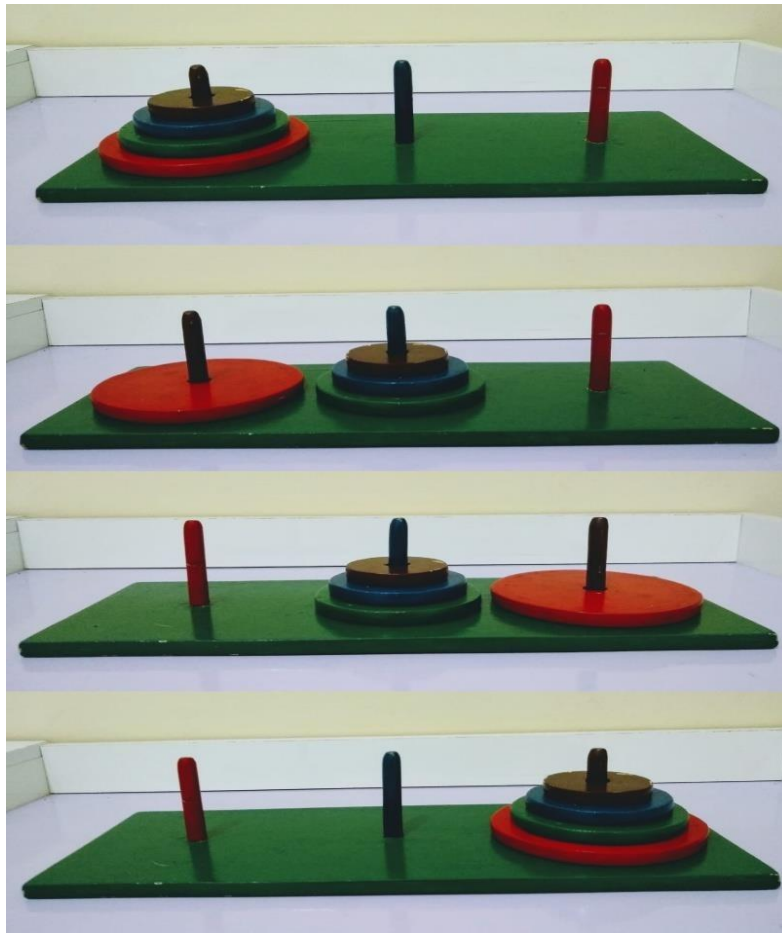
Analisando os movimentos, podemos perceber que para solucionar a mesma com  $D$  discos, tomando  $D \geq 1$  e  $D \in \mathbb{N}$ , é necessário, no mínimo, movimentar duas vezes uma torre de  $D - 1$  discos mais o movimento do disco maior. Matematicamente, se considerarmos  $P(D)$  o número mínimo de movimentos com  $D$  discos e  $P(D - 1)$  o número mínimos de movimentos

com  $D - 1$  discos temos,

$$P(D) = 2P(D - 1) + 1$$

Exemplo: Tomando uma torre com  $D = 4$ , para executar essa tarefa podemos visualizar na figura a seguir, que foi preciso gastar 7 movimentos para deslocar uma torre de três discos, mais um movimento para colocar o disco maior, e por fim deslocar mais uma vez a torre de 3 discos. A seguir a ilustração:

**Figura 1:** Demonstração na Prática (2020).



**Fonte:** Acervo dos autores (2020).

Com isso temos que,

$$\begin{aligned} P(4) &= 2P(4 - 1) + 1 \\ &\Rightarrow 2P(3) + 1 = \\ &\Rightarrow 2(2^3 - 1) + 1 = \\ &\Rightarrow 2(8 - 1) + 1 = \\ &\Rightarrow 2(7) + 1 = 15 \end{aligned}$$

A partir dessa conjectura, tomando  $D = K + 1$ , temos

$$\begin{aligned}
P(K + 1) &= 2P((K + 1) - 1) + 1 \\
&\Rightarrow 2P(K) + 1 = \\
&\Rightarrow 2(2^k - 1) + 1 = \\
&\Rightarrow 2^{k+1} + 2 - 1 = 2^{k+1} - 1 \blacksquare
\end{aligned}$$


Portanto, pelo Princípio da Indução Finita podemos concluir que  $P(n) = 2^n - 1$ ,  $\forall n \in \mathbb{N}^*$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante da aplicação do jogo, os estudantes já se mostraram em antemão desafiados a pensar em estratégias para atingir a meta requerida. Ao se reunirem em grupos, muitos disputaram quem iniciaria a partida. No início, a crença de conseguir resolver o enigma era quase escassa, alguns fatores contribuíram para isso como medo de errar, pois faziam não prosseguir as jogadas depois de iniciadas, e também por ser um jogo aplicado na aula de Matemática, haja vista que esta disciplina se apresenta como difícil. Em contrapartida, com a audácia dos outros alunos de se manifestarem e acertar os movimentos e o incentivo do mediador foi possível reverter essa situação e obter como resultado a dinamização de todo o processo.

Já bem encaminhado o procedimento, quando foram solicitados para montarem as torres com cinco discos, muitos erravam os passos na metade do percurso, mas devido à articulação das estratégias eram capazes de saber qual o movimento que falhava quanto ao regimento submetido. Em consequente, podemos concluir que a técnica escolhida era eficiente, dessa forma surgiu à arguição: “Mas qual a tática utilizada para acertar os movimentos mínimos?” Bom, antes de tudo é preciso realçar que essa tática varia de indivíduo a indivíduo e que mostraremos um mecanismo que alguns perceberam. Um dos alunos frisou “*Quando a quantidade for ímpar você coloca na haste aonde você deseja que a torre fique, mas se for par deve colocar na haste que você não queira que fique.*” Essa presunção foi verificada, e de fato, quando fixamos essa idéia podemos encontrar o número exato de movimentos mínimos.

Em cada rodada, tratou-se de anotar os movimentos mínimos de até seis discos, encontrados pelos próprios alunos, vale ressaltar que muitos encontraram diferentes valores e assim foram estimulados a encontrarem o valor exato. Em consequente, com as inquirições sobre o jogo, obtemos respostas bem convincentes e norteadoras. Ao perguntar a quantidade de discos com sete, oito, nove, e assim sucessivamente, os alunos pensavam e estimavam, até seguirem uma lógica e resultando de uma sequência de acertos. Fica evidente que a mesma



lógica futura que explicaremos, já estava previamente adquirida. Ao passo final, quando buscou-se formalizar o conteúdo, os alunos se sentiram mais confiantes e realizados por ter construído o próprio conhecimento. À vista disso, demonstra que ensinar não requer apenas “saliva e giz”, mas consiste em se empoderar de ferramentas e de métodos que atinjam o auge de uma aprendizagem significativa.

Ao fragmentar o método em etapas, foi possível adquirir habilidades como concentração, raciocínio lógico, trabalho cooperativo invés de competitivo para incentivar grupos de estudos e, paralelamente, estimular a leitura e escrita em sala de aula, aspecto investigativo, necessário para formulação de estratégias. Com isso, resultou-se em uma base para facilitar a assimilação do conteúdo requerido, em que ao longo dessas fases do método executado, permitiu-se que os objetivos apontados fossem alcançados com êxito.

Além de outros problemas descobertos, os aprendizes têm uma carência enorme com atividades desse tipo – principalmente no Ensino Médio, onde o nível de abstração é mais acentuado. Foi possível perceber que os mesmos estão inseridos em uma zona de conforto, isto é, não estão abertos para aquisição da aprendizagem por outros métodos. Em virtude de a aula ser proposta de forma diferente, cerca de 4 alunos não participaram do processo investigativo. Dessa maneira, os mesmos mostraram descaso referente à matéria. É indispensável à implantação de ferramentas que visem motivar e oportunizar a ampliação do conhecimento.

Contudo, podemos perceber como o uso do jogos enriquecem as aulas de Matemática, deixando a aprendizagem mais tangível. De acordo com a professora responsável pela turma *“Muitos alunos passam a sentir dificuldades em Matemática quando esta, começa a ficar abstrata. Por não verem, nem tocarem a parte algébrica da Matemática, alguns sentem-se perdidos”*. Com as palavras da professora, percebemos que, nesse entretém os alunos enxergam uma Matemática difícil de assimilação e definitivamente chata. Ainda frisando as falas da docente, *“Ao apresentar a Matemática através de jogos, essa abstração torna-se um pouco mais palpável, além de deixar os estudantes relaxados, o que facilita a compreensão de alguns discentes”*. Essa reflexão foi observado ao longo da aplicação, pois os alunos sentiram mais confiantes para participar do processo ativamente. E por fim, comenta: *os jogos ajudam os alunos a raciocinar logicamente, a pensarem em estratégias para vencer, a fazer cálculos mentais, entre outras coisas que contribuem bastante no estudo da Matemática”*.

É importante ressaltar que uma pequena parcela da turma não estava interessada em participar da dinâmica, seja pelo fato de desacreditarem no andamento da disciplina e em uma proposta nova ou por serem intimidados por um docente que a priori não conheciam.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa apresenta como base o jogo Torre de Hanói voltado para aprendizagem do conteúdo Função Exponencial. O mesmo expôs um método diferenciado com intuito de buscar soluções para amenizar o *déficit* de aprendizagem dos jovens de um escola pública estadual, em particular da temática mencionada acima.

As contribuições de utilizar ferramentas inovadoras e que torna o aluno como protagonista do conhecimento, são gigantescas. E cada vez mais fortalecendo as falas e teorias de grandes estudiosos. A visão do professor com o papel ativo e aluno passivo vêm se tornando algo ultrapassado e que leva a todos a refletir sobre a importância da promoção de aulas mais cativantes, prazerosas e que surte um efeito mais insensu do que as aulas tradicionais.

Acima de tudo, é notório que podemos tomar essa pesquisa como fundamento para formulação de novas situações didáticas. É de extrema importância evidenciar que essa ferramenta pode ser aplicada para o estudo de Progressões Geométricas (P.G.) e para introduzir o conteúdo de potenciação no Ensino Fundamental. Desse modo, podemos concluir que o referido trabalho é uma pequena amostra de um grande impacto que pode proporcionar o uso dos jogos nas aulas de Matemática.

## REFERÊNCIAS


BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: Matemática/** Secretaria de Educação Fundamental. – Brasília: MEC/SEF, 1997.

CASTILHO, Sandra A. R. O Professor PDE e os Desafios das Escolas Públicas Paraense: **Etnomatemática: Reflexão Sobre a Prática Pedagógica no Ensino da Matemática.** 2011, 20f. Produção Didático-Pedagógico - Programa de Desenvolvimento Educacional (PDE) da Secretaria do Estado da Educação (SEED), Cornélio Procópio – PA, 2011.

D'AMBROSIO, Ubiratan. **Educação Matemática: da Teoria à Prática.** 16. Campinas – SP, Papirus, 1996.

FIORENTINI, Dario; LORENZATO, Sérgio. Investigação em Educação Matemática: Percursos Teóricos e Metodológicos. 3ª Ed. Autores Associados, 2009 *apud* CASTILHO, Sandra A. R. O Professor PDE e os Desafios das Escolas Públicas Paraense: **Etnomatemática: Reflexão Sobre a Prática Pedagógica no Ensino da Matemática.** 2011, 20f. Produção Didático-Pedagógico - Programa de Desenvolvimento Educacional (PDE) da Secretaria do Estado da Educação (SEED), Cornélio Procópio – PA, 2011.





OLIVEIRA, S. G.; CALEJON, L. M. C.; BRITO, A. S. **A Utilização e Aplicação do Jogo Torre de Hanói para o Ensino de Conceitos Matemáticos mais Atraente e Eficaz.** In: Educação matemática na Contemporaneidade: desafios e possibilidades, 12, 2016, São Paulo. Minicurso. Encontro nacional de Educação Matemática, São Paulo, 2016.

SARMENTO, A. K. C. **A utilização dos materiais manipulativos nas aulas de matemática.** In: VI Encontro de Pesquisa em Educação da UFPI, 2010.

TEXEIRA, I. S.; FRANZEN, F. I.; ENGLER, M. **Utilização de Jogos como Ferramenta de Ensino-Aprendizagem.** In: XII Congresso Nacional de Educação. 2015.

# CAPÍTULO 6

## ESTUDO DAS PERCEPÇÕES DO CONSUMIDOR FRENTE A ALIMENTOS DESIDRATADOS E TECNOLOGIAS DE DESIDRATAÇÃO

[Fernanda Rezende Abrahão](#), doutoranda em Ciência dos Alimentos, UFLA  
[Jefferson Luiz Gomes Corrêa](#), Pós-Doutor em Engenharia Química, Professor  
Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA/UFLA), UFLA  
[Amanda Umbelina de Souza](#), doutoranda em Ciência dos Alimentos, UFLA


### RESUMO

Visando o reconhecimento das percepções dos consumidores sobre frutas e vegetais desidratados e de algumas tecnologias comuns envolvidas em processos de desidratação, um questionário online foi projetado e implementado. Um total de 242 respostas de consumidores de diferentes faixas etárias e níveis de escolaridade foram coletadas, resumidas e analisadas por correspondência de sexo, faixa etária e nível de escolaridade. Os dados obtidos revelam que quanto maior o nível de escolaridade dos participantes maior a frequência de consumo de frutas secas e o seu entendimento quanto ao valor nutricional do produto. De maneira geral foi observado pouco conhecimento quanto à processos e tecnologias de desidratação de alimentos. Desidratação osmótica, energia ultrassônica e micro-ondas são tecnologias ainda desconhecidas e com muitos questionamentos por parte dos consumidores em geral.

**PALAVRAS-CHAVE:** frutas secas; desidratação de alimentos; energia ultrassônica; micro-ondas; desidratação osmótica.

### APLICAÇÃO PRÁTICA

Frutas e vegetais desidratados têm sido muito estudados nos últimos anos, especialmente quanto ao seu processamento e propriedades físico-químicas. Tradicionalmente, tecnologias emergentes já são empregadas na produção de alimentos desidratados, com pouco conhecimento por parte do consumidor final. Embora tais alimentos estejam associados à potenciais benefícios à saúde e comodidade de consumo, o estudo do seu consumo e comportamento do consumidor não tem recebido muita atenção em pesquisas. Poucos estudos exploratórios sobre o consumo de frutas secas foram encontrados na literatura. O entendimento das percepções que o consumidor tem sobre o perfil nutricional e características físico-químicas de alimentos secos é de grande importância. O levantamento do entendimento e percepções dos consumidores quanto aos processos de secagem, características de frutas e vegetais secas e desidratados podem ser úteis, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos, considerando a necessidade do consumidor e os atributos de maior importância. Além disto, o




estudo resultou em respostas relevantes sobre o avanço no processamento de alimentos desidratados.

## INTRODUÇÃO

Apesar do seu sabor característico e significativo valor nutricional, as frutas e vegetais são caracterizados por perecibilidade e variabilidade sazonal. A desidratação é uma forma de minimizar a perda frutas e vegetais, pois amplia sua disponibilidade, inclusive em períodos de entressafra (ALPHONCE; TEMU; ALMLI, 2015; CHANG; ALASALVAR; SHAHIDI, 2016; CORRÊA; ERNESTO; DE MENDONÇA, 2016). A remoção da água retarda o crescimento microbiano e reações químicas e enzimáticas que podem ocorrer no produto, embora resulte em alterações sensoriais e estruturais (CHAKRABORTY; SAMANTA, 2017; DE MENDONÇA et al., 2017; BIALIK et al., 2020; BOZKIR; ERGÜN, 2020).

As frutas desidratadas representam interessantes opções de alimentos saudáveis para o consumidor, apresentando uma composição rica em nutrientes para a dieta humana. O seu consumo pode estar associado à rápida obtenção de energia, em lanches rápidos e práticos, ou em receitas culinárias diversas, especialmente na panificação e confeitaria (ALPHONCE; TEMU; ALMLI, 2015; CHANG; ALASALVAR; SHAHIDI, 2016; ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020). Podem ser encontradas sob diferentes formas no mercado, sejam como frutas inteiras secas ou particionadas (CHANG; ALASALVAR; SHAHIDI, 2016; HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2017). Dependendo da forma de consumo e aplicação, alimentos desidratados podem ser considerados produtos funcionais, convenientes, saudáveis ou até mesmo luxuosos (ALPHONCE; TEMU; ALMLI, 2015). O Guia Alimentar da População Brasileira (2014) considera as frutas secas como alimentos minimamente processados, recomendando seu consumo em pequenas refeições, pois são alimentos com significativo teor de nutrientes e com grande poder de saciedade e praticidade (BRASIL, 2014).

Novas tecnologias estão sendo constantemente associadas a processos de desidratação de frutas e vegetais, porém, com pouco ou nenhum conhecimento por parte do consumidor. Tais tecnologias possibilitam a inserção no mercado de novos produtos, prontos para o consumo, ou como ingrediente na formulação de outro alimento. O conhecimento sobre o consumo e aceitação destes produtos não está disponível (JESIONKOWSKA et al., 2008; MENOZZI; MORA, 2012; SIJTSEMA et al., 2012a), embora seja um importante dado para a indústria alimentícia direcionar sua produção (BONNEAU et al., 2018).



Diversos são os fatores que influenciam na escolha de um alimento pelo consumidor, dentre eles se destacam a saudabilidade, qualidade, segurança alimentar, preocupações ambientais, sabor e aparência do produto. Dentre as teorias aplicadas ao comportamento do consumidor, se propõe que as escolhas dos produtos são resultado do somatório de fatores intrínsecos (sabor, textura, aparência) e extrínsecos (valor, marca, origem, tipo de embalagem), que variam conforme características demográficas e socioeconômicas (ALPHONCE; TEMU; ALMLI, 2015).

Quanto às frutas e vegetais, uma das principais motivações para o consumo é a saudabilidade, mas outros fatores pode interferir como qualidade, preço e conveniência. Embora o consumo de frutas frescas seja mais abordado atualmente, poucos trabalhos na literatura investigam as motivações para este consumo (JESIONKOWSKA et al., 2008; SIJTSEMA et al., 2012a, 2012b; HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2017). Em um estudo exploratório qualitativo sobre consumo de frutas secas, foi observado percepções mais complexas do que as obtidas para frutas frescas. Sugeriu-se que os consumidores consideram frutas secas como alimentos saudáveis devido à sua constituição rica em nutrientes. Porém, as consideram como alimentos altamente calóricos (JESIONKOWSKA et al., 2008; SIJTSEMA et al., 2012a). Estudos sobre as percepções e conhecimentos quanto aos processos de desidratação aplicados aos alimentos não foi encontrado até o momento da realização do trabalho.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo a avaliação das preferências e percepções dos consumidores brasileiros de frutas secas e seu entendimento quanto à alguns processos de desidratação comumente aplicados. O estudo partiu das hipóteses iniciais que: as percepções de potenciais benefícios para a saúde são menores para as frutas secas quando comparada a frutas frescas; as frutas secas são mais convenientes e práticas para lanches rápidos, devido a consideração do Guia Alimentar da População Brasileira (2014); o conhecimento do consumidor sobre processos de desidratação de alimentos é mínimo. E finalmente, buscamos a opinião do consumidor sobre a importância das pesquisas sobre secagem e desidratação de frutas e vegetais.

## **METODOLOGIA**

### **PARTICIPANTES DA PESQUISA**

Todos os participantes da pesquisa residiam no Brasil durante a coleta dos dados, sendo a idade mínima de 16 anos para a participação. Além disso, todos os participantes consentiram

em participar do estudo antes de responder à pesquisa online voluntariamente. Os participantes foram informados de que podiam deixar a pesquisa a qualquer momento e que todo o sigilo com os dados seria aplicado. A amostra final dos respondentes compreende 242 participantes, sendo distribuídos em 31 % homens e 69 % mulheres, de diversas faixas etárias. Expressivo número de respondentes da pesquisa (n=214) apresentam elevado nível de escolaridade, com curso superior completo e pós-graduação. Uma visão geral detalhada das características demográficas dos participantes do estudo listados por sexo é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características demográficas dos participantes do estudo (N = 242).

<b>Categoria</b>	<b>% Homens</b>	<b>% Mulheres</b>
	(n = 75)	(n = 167)
<b>Faixa etária (anos)</b>	16 – 24	7.78
	25 – 34	50.29
	35 – 44	11.98
	45 – 59	16.17
	60 ou mais	13.77
<b>Região</b>	Norte	-
	Nordeste	0.59
	Centro-Oeste	4.19
	Sudeste	95.21
	Sul	-
<b>Nível de escolaridade</b>	Ensino Fundamental	1.79
	Ensino Médio	2.40
	Ensino Superior	22.16
	Pós-Graduação	73.65
	Ensino	-

## QUESTIONÁRIO ONLINE

Os participantes foram convidados a responder uma pesquisa online realizada no Google Docs, com um tempo de duração médio de 15 minutos. O questionário foi dividido em 4 seções distintas. A primeira seção continha questões demográficas como faixa etária, sexo, região de residência e nível de escolaridade dos participantes. Na segunda seção foi abordado aos participantes o seu consumo de frutas secas, frequência de consumo, principais frutas secas consumidas, formas de consumo e a forma de acesso ao produto. A terceira seção continha



questões sobre as percepções de saudabilidade, praticidade e principais características das frutas secas. Por fim, na quarta e última seção, foi questionado aos participantes as suas percepções e entendimento quanto aos principais métodos de secagem aplicados em frutas e vegetais, tanto em escala laboratorial quanto industrial. Durante essa seção, foi apresentada uma breve descrição de algumas tecnologias aplicadas na desidratação de alimentos e questionado ao respondente se ele entendia as mesmas como positivas ou negativas. As tecnologias apresentadas foram: desidratação osmótica, energia ultrassônica e micro-ondas. Questões sobre reidratação de alimentos secos e estudos de secagem de alimentos foram apresentadas.

## ANÁLISE DOS DADOS

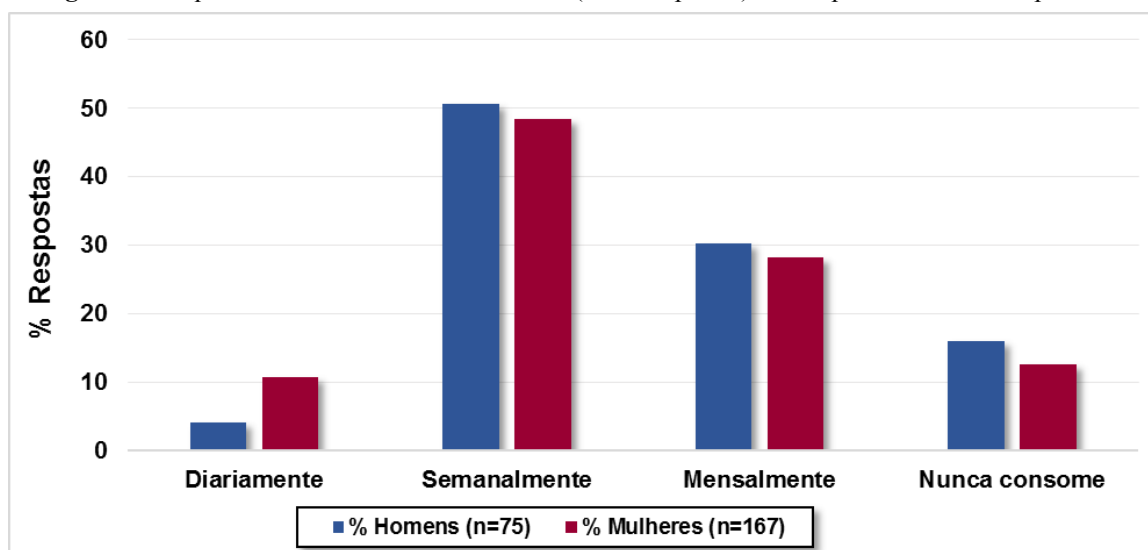
Todas as repostas foram coletadas no mês de janeiro de 2021 e organizadas em planilhas de dados. Inicialmente, foi realizada uma análise descritiva e exploratória das respostas, visando extrair informações sobre os dados demográficos e hábitos de consumo dos participantes. Em seguida, foi realizada uma análise de correspondência entre os dados demográficos dos participantes e suas percepções e entendimento sobre os tópicos abordados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

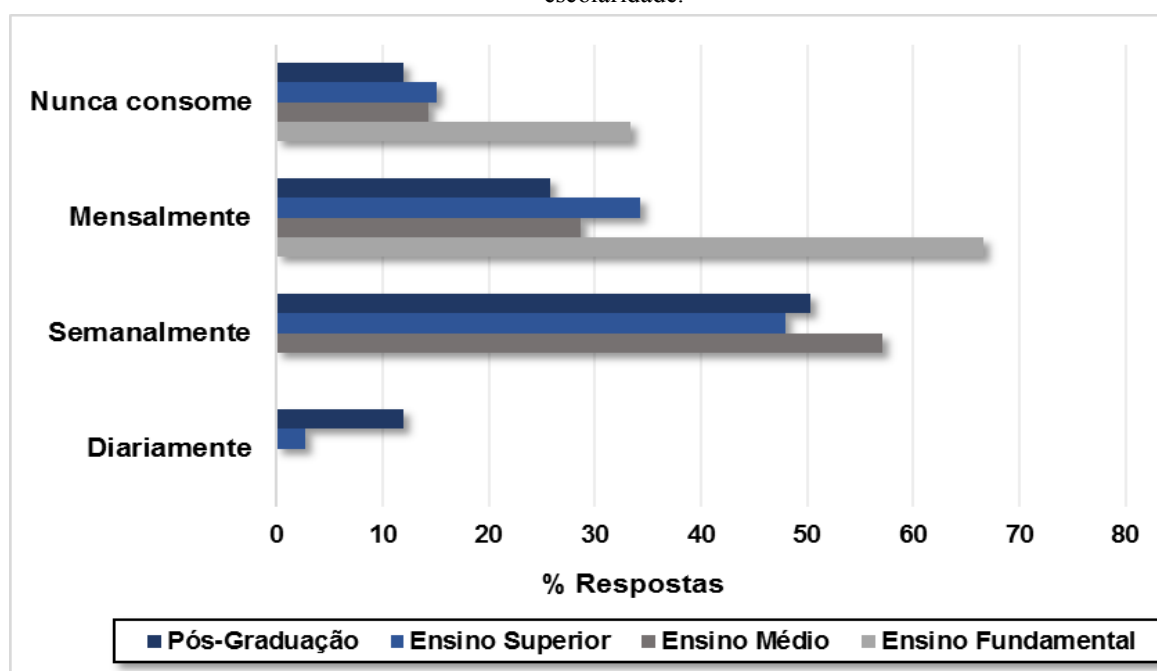
### HÁBITOS DE CONSUMO

Os dados de frequência de consumo listados por sexo e nível de escolaridade estão apresentados nas Fig. 1 e 2 respectivamente.

**Figura 1.** Frequência de consumo de frutas secas (% de respostas) dos respondentes listados por sexo.




**Figura 2.** Frequência de consumo de frutas secas (% de respostas) dos participantes relacionada ao seu nível de escolaridade.



Foi possível observar que participantes com nível de escolaridade mais elevados apresentam uma maior frequência de consumo de frutas secas e desidratadas. Diferentes tipos de frutas secas foram citados pelos participantes como as mais consumidas, dentre elas, se incluem: uva passa, ameixas, damasco, figo, tâmara, coco e abacaxi. Quando abordada a principal motivação para o consumo de frutas secas, as principais respostas obtidas foram: alternativa para a substituição de doces tradicionais (46.3%); benefícios para saúde (40.1%); sabor característico (37.6%) e praticidade (33.9%). Em estudo semelhante realizado em países europeus, foi mencionado que as maiores motivações para consumo de frutas secas eram sabor e saudabilidade. Além disto, o consumo de frutas processadas é menos comum do que o consumo de frutas frescas, embora estejam disponíveis durante todas as épocas do ano, sendo o inverno a época de maior consumo nestes países (SIJTSEMA et al., 2012a, 2012b).

Dentre as respostas obtidas, 72.7% dos participantes demonstraram preferir a fruta fresca em comparação à fruta desidratada. A baixa preferência por frutas secas pode estar associada às características do alimento, como seu elevado teor de açúcar, falta de suculência e sabor diferenciado. O preço mais elevado das frutas secas foi observado como um importante obstáculo para o seu consumo (58.7%). Já 44.6% dos participantes afirmam que as frutas secas são alimentos com distribuição e comercialização restrita, encontradas apenas em comércios específicos, o que pode restringir ainda mais o consumo deste tipo de alimento. Quando abordado aos participantes a principal forma de obtenção de frutas secas, 64.5% preferem adquirir frutas secas desidratadas industrialmente e 30.2% preferem adquirir aqueles produtos



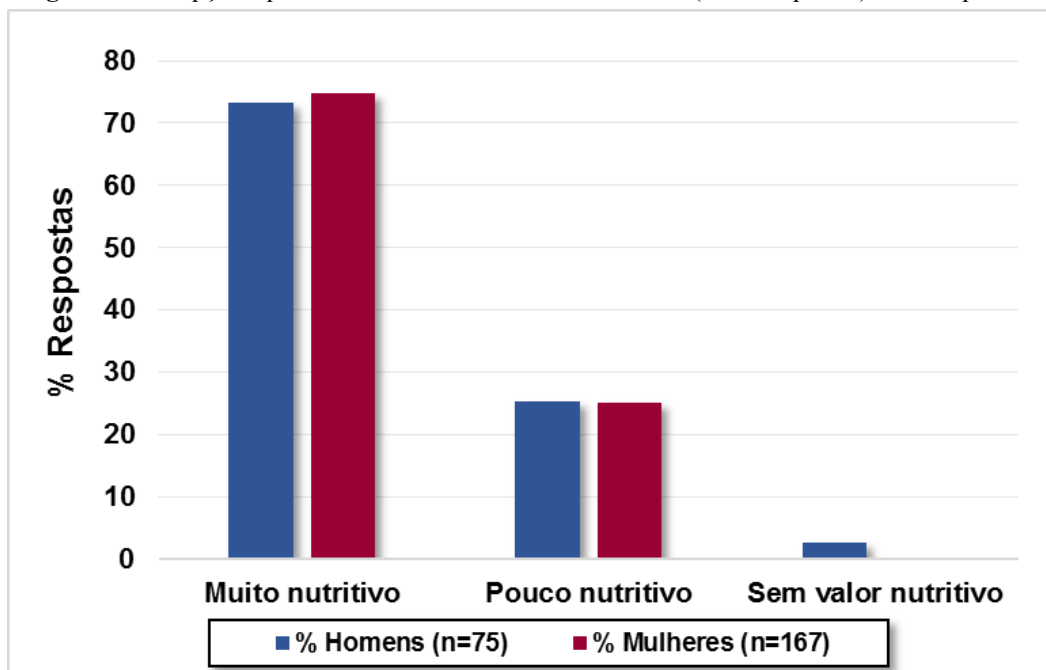
desidratados por métodos caseiros. Tal resposta esteve em discordância com a predisposição dos entrevistados em consumirem produtos caseiros, uma vez que produtos industriais podem conter aditivos químicos (“não saudáveis”) não muito aceitos de forma geral. Frutas e vegetais processados apresentam preços mais elevados, sendo muitas vezes considerados caros e com uma qualidade inferior. Esta percepção da relação preço e qualidade inferior leva à desconfiança das frutas processadas industrialmente. De maneira geral, frutas processadas de forma caseira são consideradas como mais confiáveis pelos consumidores, e de melhor qualidade do que frutas processadas industrialmente (SIJTSEMA et al., 2012b).

Uma importante característica das frutas secas atribuídas pelos participantes é a praticidade. Dos respondentes, 88.8% consideram frutas secas e desidratadas uma opção prática de lanche. Os principais motivos para tal consideração foram: facilidade de armazenamento (78.9%, n=183); extensa vida útil (80.2%, n=186); opção de lanche rápido (77.2%, n=179) e opção de lanche para comer fora de casa (62.5%, n=145). É importante ressaltar que com o crescimento das cidades, longas jornadas de trabalho e a falta de tempo dos profissionais durante o dia, se observa um aumento do consumo de refeições fora do lar, atraídas especialmente pela facilidade, praticidade e diversificação dos alimentos consumidos (JESIONKOWSKA et al., 2008; SIJTSEMA et al., 2012a, 2012b).

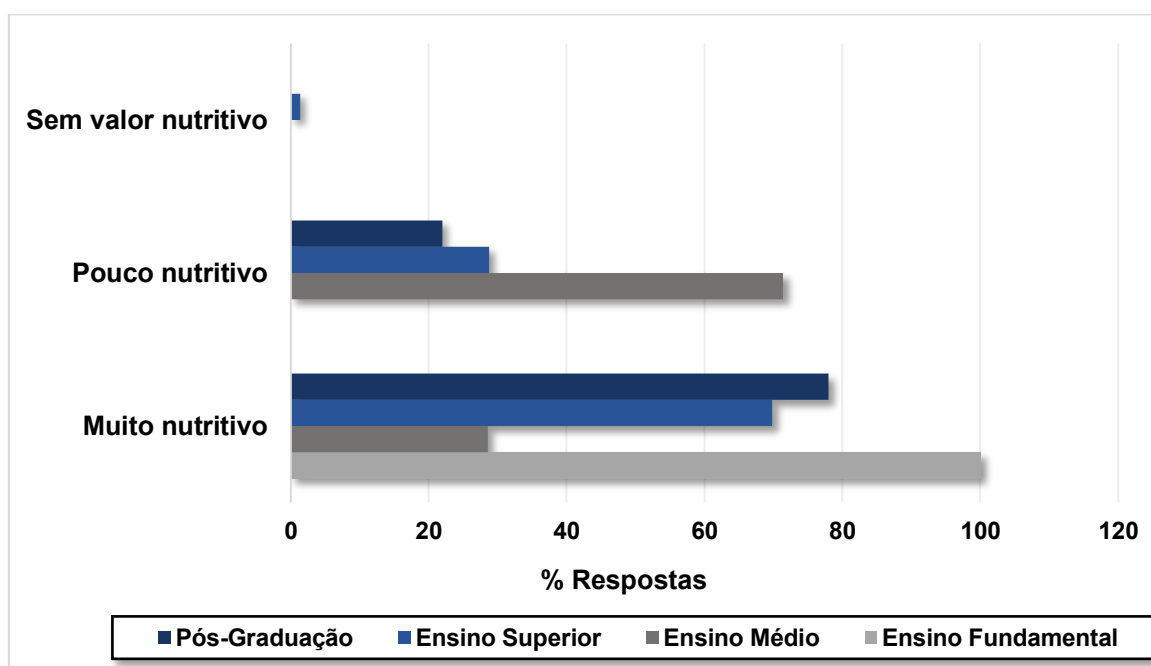
## **PERCEPÇÕES SOBRE SAUDABILIDADE E VALOR NUTRICIONAL**

As percepções quanto ao valor nutritivo de frutas secas listadas quanto a sexo e nível de escolaridade estão apresentadas nas Fig. 3 e 4. É possível observar que a maioria dos participantes, tanto do sexo masculino como do sexo feminino, acreditam que frutas secas apresentam expressivo valor nutritivo. Também foi associado que quanto maior o nível de escolaridade do participante, maior o seu entendimento e percepção de saudabilidade dos produtos secos. Acredita-se que dependendo da área de formação e atuação, maior a associação das características do alimento com o seu valor nutricional. Expressivo percentual (78.1%) dos participantes acreditam que a fruta processada e seca preserva parcialmente os nutrientes originais da fruta fresca. De maneira geral, as frutas secas são preferidas em situações convenientes, especialmente quando se deseja um lanche saudável fora de casa.

**Figura 3.** Percepções quanto ao valor nutritivo de frutas secas (% de respostas) listadas por sexo.



**Figura 4.** Percepções quanto ao valor nutritivo de frutas secas (% de respostas) listadas quanto ao seu nível de escolaridade.



A Tabela 2 apresenta as principais percepções dos participantes sobre os benefícios à saúde atribuídos ao consumo de frutas secas. Observa-se que dentre as principais características atribuídas pelos participantes, a relação de frutas secas como fonte rápida de energia foi evidenciada, especialmente para o sexo feminino. Também foi observado que a maioria dos entrevistados entendem que o consumo de frutas secas auxilia na manutenção do peso corporal.

De maneira geral, os carboidratos, especialmente os açúcares, são os componentes majoritários das frutas secas, como a frutose e glicose. As frutas secas são alimentos que apresentam baixo teor proteico e lipídico, e elevada concentração de fibras dietéticas. Além disto, representam alimentos ricos em uma variedade de compostos bioativos, como compostos fenólicos, flavonoides e carotenoides. (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2017; ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020).

**Tabela 2.** Principais benefícios à saúde atribuídos ao consumo de frutas secas pelos participantes (N=242).

Atributo	% Participantes	%Homens	%Mulheres	
	(N=242)	(n=75)	(n=167)	
<b>Benefícios à saúde</b>	Menor teor de açúcares	43.8	49.33	41.32
	Maior teor de fibras	49.2	42.66	52.69
	Elevado conteúdo de minerais	24.0	29.33	22.16
	Alto teor de compostos bioativos	19.4	17.33	20.96
	Elevado teor proteico	12.4	10.66	13.17
	Fonte rápida de energia	73.6	10.66	79.64
	Fonte de vitaminas	38.4	41.33	37.72
<b>Impacto no peso corporal</b>	Auxilia na perda de peso	25.2	28.0	22.75
	Auxilia na manutenção de peso	36.0	32.0	38.32
	Resulta em ganho de peso	4.1	4.0	4.20
	Indiferente	34.7	36.0	34.13

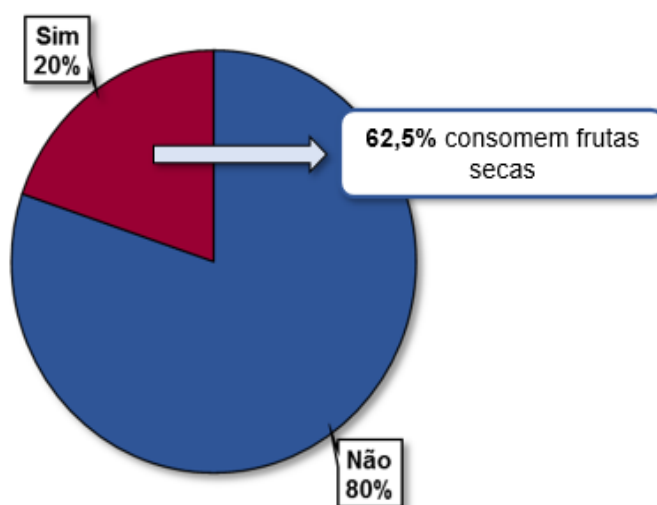
O consumo de frutas secas tem sido relacionado à efeitos benéficos à saúde humana, porém pouco explorados. Frutas e vegetais desidratados, quando não acrescidos de açúcares, são um grupo de alimentos cujo consumo tem sido recentemente relacionado a redução de problemas cardiovasculares e outras doenças não transmissíveis. Além disto, por apresentarem em sua composição diversos compostos bioativos que apresentam dentre outras funções, a ação antioxidante. (CHANG; ALASALVAR; SHAHIDI, 2016; ALASALVAR; SALVADÓ; ROS, 2020).

Os participantes também foram questionados se seguiam algum tipo de dieta restritiva, e as respostas se encontram na Fig. 5. Grande parte dos participantes (80%) afirmaram não seguir nenhum tipo de dieta restritiva na época que o questionário foi realizado. Dos



participantes que seguem alguma dieta, 62.5% citaram que o consumo de frutas secas está associado à mesma, reiterando o fato destes alimentos apresentarem grandes benefícios para a saúde do consumidor. Melhora na ingestão de nutrientes, especialmente vitaminas A, E e K, menor risco de sobrepeso e uma combinação de sabor e nutrientes essenciais e fibras são alguns dos fatores comprovados cientificamente que justificam a associação de frutas secas em dietas rígidas e restritivas (CHANG; ALASALVAR; SHAHIDI, 2016).

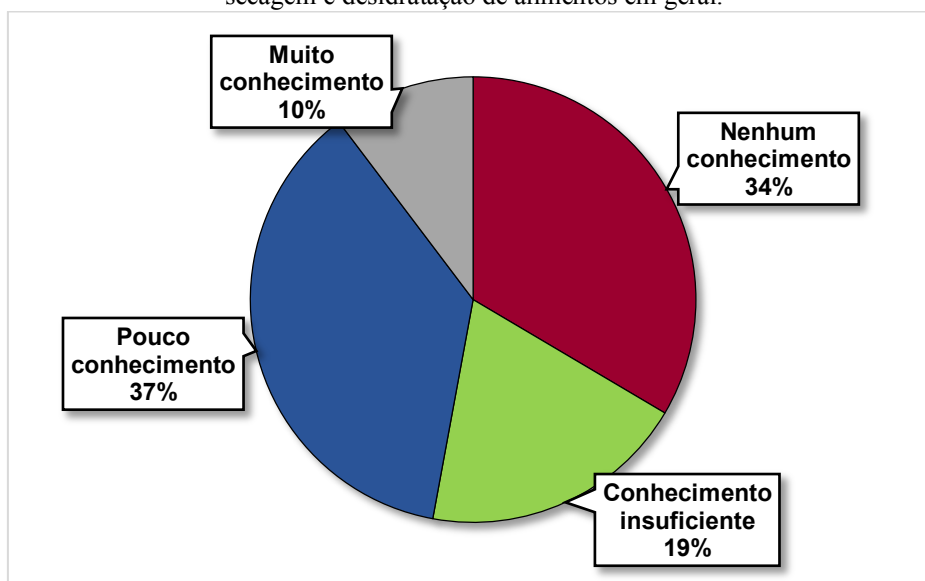
**Figura 5.** Percentual de respostas dos participantes (N=242) quanto a realização de dietas restritivas.



## CONHECIMENTO SOBRE OS PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO

Um importante ponto levantado no estudo é o conhecimento dos consumidores quanto aos principais métodos de desidratação aplicados em frutas e vegetais. A hipótese inicial do estudo é que grande parte dos métodos já são aplicados em grande escala e os produtos são consumidos com frequência, porém, o consumidor não consegue identificar. O nível de conhecimento dos participantes do estudo está apresentado na Fig. 6. A maioria dos participantes afirma não conhecer ou ter pouco conhecimento sobre o processo de desidratação de alimentos e as tecnologias empregadas.


**Figura 6.** Percentual de respostas dos participantes quanto ao seu nível de conhecimento sobre processos de secagem e desidratação de alimentos em geral.



Ao serem questionados sobre os métodos pelos quais apresentam conhecimento ou conseguem identificar, as principais respostas foram: liofilização (41.3 %); secagem em estufa (62.8%), secagem solar (59.9%) e secagem ao ar quente (ou convectiva) (39.3%). Tecnologias de secagem como a solar apresentam maior conhecimento por parte dos consumidores devido à sua facilidade de implementação, sendo adotada majoritariamente por pequenos agricultores e indústrias de menor porte. De grande aplicação, especialmente na área farmacêutica e de ingredientes alimentares, a liofilização também se mostrou conhecida por parte dos participantes. É uma importante técnica, especialmente aplicada em produtos sensíveis à altas temperaturas, também com aplicação em produtos biotecnológicos, como microrganismos e fungos (CIURZYNSKA; LENART, 2011).

As respostas obtidas nessa seção da pesquisa comprovam que de fato o consumidor não tem conhecimento sobre os processos e tecnologias que são empregadas em alimentos de grande consumo. Frutas secas, com diferentes características e produzidas por novas técnicas são constantemente lançadas no mercado, como alimento para o consumo direto ou para incremento de formulações alimentícias. Assim, a comunicação simples e compreensível sobre a composição do produto e a tecnologia de processamento aplicada pode ser útil na conquista de mais consumidores e de diferentes públicos-alvo (JESIONKOWSKA et al., 2008; SIJTSEMA et al., 2012b).

Buscando entender mais a fundo as percepções dos consumidores sobre frutas secas, especialmente sobre o seu processamento e utilização de tecnologias emergentes, a segunda parte desta seção do questionário consistiu em apresentar algumas tecnologias aos participantes



e avaliar suas considerações. Foram apresentados o processo de desidratação osmótica e as tecnologias de ultrassom e micro-ondas. O nível de conhecimento dos participantes quanto aos processos listados por sexo, nível de escolaridade e faixa etária está apresentado na Tabela 3.

A desidratação osmótica é um método tradicionalmente aplicado como pré-tratamento a processos de secagem visando a preservação dos componentes nutricionais e sensoriais que estão naturalmente presentes nos alimentos. O processo envolve a imersão de frutas e vegetais em uma solução hipertônica, composta de açúcares, sais ou outros solutos, promovendo assim, a remoção da água do tecido celular, devido à diferença de potencial químico entre a solução externa e a fase líquida interna das células (PORCIUNCULA et al., 2013; YADAV; SINGH, 2014; JUNQUEIRA et al., 2017; RAMYA; JAIN, 2017; DE MELLO et al., 2019). Ao serem questionados sobre seu nível de conhecimento sobre o processo de desidratação osmótica, 64.9% dos participantes afirmaram não ter conhecimento sobre a técnica, e 27.3% afirmam ter pouco conhecimento. Quando realizada a associação do nível de conhecimento com a faixa etária dos participantes, observa-se que dos respondentes que afirmaram ter pouco conhecimento sobre o processo, maiores percentuais dos participantes se encontram nas faixas etárias de 16-24 anos (39.13%) e 25-34 anos (36.04%). Desse modo, o próximo passo do questionário envolveu a descrição do processo aos participantes, e em seguida, foi questionado se agora informados do mesmo, eles considerariam para consumo produtos que foram previamente osmodesidratados. Dentre as respostas, 61.6% dos participantes afirmaram que consumiriam produtos sem dúvidas, 27.3% consumiriam com dúvidas e restrições e 11.2% dos participantes afirmam que não consumiriam de forma alguma produtos previamente desidratados por osmose. Entre os principais motivos citados pelos participantes para o não consumo de produtos desidratados por osmose incluem-se: alta concentração de açúcares e sódio no alimento final e a inclusão de aditivos químicos no processo, diminuindo seu valor nutricional. Assim, acredita-se que a execução de processos osmóticos com a incorporação de solutos de baixo índice glicêmico e teor de minerais pode ser um recurso de atração dos consumidores, conferindo maior aceitabilidade dos produtos por parte dos mesmos.


**Tabela 3.** Nível de conhecimentos dos participantes sobre alguns métodos de desidratação.

Processo	Nível de conhecimento	% Total (N=242)	% Homens (n = 75)	% Mulheres (n = 167)	% ES (n = 73)	% PG (n = 159)	16-24 anos (n = 23)	25-34 anos (n = 111)	35-44 anos (n = 36)	45-59 anos (n = 33)	60 ou mais (n = 39)
<b>Desidratação Osmótica</b>	Não conhece	64.87	66.66	63.47	69.86	61.00	56.52	50.45	75.0	81.82	87.18
	Pouco conhecimento	27.27	24.00	28.74	24.66	29.56	39.13	36.04	19.44	15.15	12.82
	Amplio conhecimento	8.26	9.33	7.78	5.48	9.44	4.35	13.51	5.56	3.03	-
<b>Energia Ultrassônica</b>	Não conhece	78.93	82.67	77.24	89.04	72.96	60.87	72.97	83.33	90.91	92.31
	Pouco conhecimento	16.11	13.33	17.37	8.22	20.75	34.78	20.72	13.88	3.03	7.69
	Amplio conhecimento	4.96	4.00	5.39	2.74	6.29	4.35	6.31	2.79	6.06	-
<b>Micro-ondas</b>	Não conhece	47.52	36.44	42.51	64.38	39.62	34.78	40.54	55.56	51.52	64.10
	Pouco conhecimento	43.39	55.56	47.90	30.14	49.06	56.52	45.05	38.89	42.42	35.9
	Amplio conhecimento	9.09	8.00	9.59	5.48	11.32	8.69	14.41	5.55	6.06	-

Percentual de respostas listados por sexo, nível de escolaridade e faixa etária.

Onde: ES representa participantes com ensino superior; PG representa participantes com pós-graduação.

A utilização do ultrassom em alimentos é uma técnica relativamente nova. Basicamente, o ultrassom compreende ondas mecânicas que precisam de um meio elástico para se espalhar (PICO, 2013). Tal tecnologia consiste na aplicação de energia acústica, com frequências superiores a 20 kHz, causando alterações físico-químicas no alimento (MIANO; SABADOTI; AUGUSTO, 2018). A utilização do ultrassom como pré-tratamento a processos de desidratação e secagem apresenta grande utilidade. Esta técnica envolve a imersão do alimento, em pedaços, em água ou solução aquosa hipertônica, para a qual é aplicado o ultrassom. A aplicação de pré-tratamento por ultrassom aumenta a difusividade efetiva da água na fruta e conduz à secagem mais rápida (FERNANDES; RODRIGUES, 2008; CORRÊA et al., 2015, 2017). Desse modo, pelo questionário, observou-se que um expressivo percentual (78.9%) dos participantes não tem nenhum conhecimento sobre a tecnologia, mesmo entendendo que a mesma já é aplicada em escala industrial. Participantes do sexo feminino com faixa etária entre 16-24 anos afirmaram ter pouco e alto conhecimento da tecnologia. Após a breve explicação sobre o uso de energia ultrassônica na desidratação de alimentos, 66.1% afirmaram que certamente consumiriam alimentos desidratados com auxílio da tecnologia, 28.1% consumiriam com dúvidas e 5.8% dos participantes não consumiriam produtos desidratados sabendo que foi utilizado energia



ultrassônica no processamento. Entre as principais justificativas para o não consumo foram citadas a insegurança quanto ao processo e os possíveis efeitos de ondas nos alimentos e na saúde do consumidor. Alguns participantes também afirmaram que acreditam que as ondas ultrassônicas podem resultar em perda das características da fruta e redução do seu valor nutritivo.


A utilização da secagem convectiva com ar em temperatura elevada pode resultar em danos ao produto final, como perda de sabor, alterações severas na cor e aparência e redução do valor nutricional, principalmente devido ao longo tempo de secagem. Com o intuito de minimizar tais problemas, e evitar perdas significativas de qualidade, alcançando um processamento térmico rápido e eficaz, vem se tornando crescente o uso de micro-ondas na secagem de alimentos (GANESAPILLAI; REGUPATHI; MURUGESAN, 2011; JUNQUEIRA; CORRÊA; ERNESTO, 2017). Micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência entre 300 MHz a 300 GHz, que são geradas por um tubo de vácuo do tipo *magnetron*. Como principal característica, o aquecimento por tais ondas resulta em aquecimento volumétrico, rápido e uniforme em todo o produto (ESEHAGHBEYGI; PIRNAZARI; SADEGHI, 2014). Apesar de ser uma tecnologia com maior distribuição entre os consumidores, observou-se que 47.5% dos participantes afirmam não ter nenhum conhecimento sobre o uso de micro-ondas na desidratação de alimentos, 43.4% afirmam possuir pouco conhecimento e 9.1% dos participantes afirmam ter amplo conhecimento do uso da tecnologia. Também foi questionado se os participantes consumiam frutas e vegetais desidratados por micro-ondas, sendo que 24.4% afirmaram que sim, 36.4% afirmaram que não e 39.3% não sabiam informar.

Assim como demais métodos, o funcionamento do micro-ondas foi explicado e após as informações apenas 36.0% dos participantes entendem o processo como positivo, 27.7% entendem o processo como negativo e 36.4% são indiferentes. Embora a tecnologia de micro-ondas seja amplamente distribuída e com grande aplicação nos lares dos consumidores, o seu uso ainda é acompanhado de muitos mitos e questionamentos, especialmente aqueles associados aos efeitos de ondas eletromagnéticas nos alimentos.

## **REIDRATAÇÃO DE FRUTAS SECAS E RELEVÂNCIA DO ESTUDO DE PROCESSOS DE DESIDRATAÇÃO**

Alimentos desidratados são usualmente reidratados por imersão em água visando a restauração das suas propriedades originais. O processo é constantemente aplicado em estudos de desidratação de alimentos como uma maneira de avaliar a qualidade do produto seco





(GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011). A reidratação é um complexo processo que visa a restauração das propriedades do alimento quando o mesmo se encontra em contato com água ou vapor de água. É composto por três processos simultâneos: absorção de água, inchaço e posterior lixiviação de solutos para a solução de reidratação (GARCÍA-SEGOVIA; ANDRÉS-BELLO; MARTÍNEZ-MONZÓ, 2011; MUJAFFAR; LOY, 2017). Considerando isso, na última seção do questionário também foi perguntado aos participantes se os mesmos tinham o hábito ou não de reidratar frutas secas previamente ao seu consumo. A grande maioria dos participantes (88.0%) afirmou não reidratar frutas secas previamente ao consumo. Quando abordado aos outros participantes a motivação para a reidratação, as principais respostas se concentraram em aplicação em receitas culinárias e melhoria no sabor e textura do alimento para o consumo. Ademais, 19.4% dos participantes acreditam que o processo de reidratação de frutas secas é uma maneira de avaliar a sua qualidade final, 24.8% não acreditam que o processo de reidratação avalie a qualidade do alimento seco e 55.8% informaram não saberem opinar sobre.

Por fim, os participantes foram questionados sobre sua percepção sobre o estudo de processos de desidratação e secagem de frutas e vegetais. 84.5% dos participantes afirmaram achar muito relevante essa área de pesquisa, 7.9% acham pouco relevante e o restante dos participantes informaram não achar relevante ou se colocam como indiferentes. Embora muito estudado no âmbito da engenharia e ciência de alimentos, os processos e tecnologias aplicadas na desidratação de alimentos são pouco entendidos por parte da população, de maneira geral. Estudos de desidratação são de grande relevância pois implicam na busca de um alimento com satisfatórias características sensoriais e maior vida útil. A predição dessas características envolve a combinação de processos e resolução de modelos matemáticos. A maior divulgação desses estudos é necessária para que o consumidor final tenha conhecimento dos métodos e tecnologias que já são comumente empregadas em alimentos regularmente consumidos. O conhecimento por parte do consumidor é importante para o consumo saudável de alimentos e quebra de barreiras e mitos compartilhados.

### **LIMITAÇÕES DO ESTUDO**

O presente estudo exploratório pode não ser considerado como representativo para a população brasileira em geral, pois na interpretação dos resultados existem algumas limitações. Primeiramente, a coleta dos dados foi baseada em um questionário online, que buscou representar as intenções e percepções dos consumidores e pode não ser representativa de como realmente eles se comportam nas situações cotidianas. Considerando situações específicas e

extraordinárias, a percepção dos participantes sobre frutas secas pode ser diferente das preenchidas no questionário. Por fim, embora algumas opiniões e associações possam ter aparecidos durante a resposta do questionário, as visões e opiniões expressas nesse trabalho são puramente as dos participantes e não podem, em caso algum, serem consideradas como uma posição oficial e majoritária.

## CONCLUSÕES

A partir das respostas obtidas nesse estudo exploratório foi possível observar que os participantes com níveis de escolaridade elevados apresentam uma maior frequência de consumo de frutas e vegetais desidratados. A praticidade é uma das principais motivações dos consumidores para o consumo de frutas secas. A maioria dos participantes acredita que as frutas secas são alimentos com elevado valor nutritivo, e quanto maior a escolaridade dos participantes, maior o seu entendimento e percepção de saudabilidade dos produtos. De maneira geral, os métodos e tecnologias de secagem empregados em escala laboratorial e industrial são desconhecidos por grande parte dos participantes do estudo. O processo de desidratação osmótica e as tecnologias emergentes de energia ultrassônica e micro-ondas são ainda desconhecidos pela maioria dos consumidores embora os mesmos comumente consumam produtos assistidos por tais métodos.

## REFERÊNCIAS

ALASALVAR, C.; SALVADÓ, J. S.; ROS, E. Bioactives and health benefits of nuts and dried fruits. **Food Chemistry**, v. 314, n. December 2019, p. 126192, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126192>>.

ALPHONCE, R.; TEMU, A.; ALMLI, V. L. European consumer preference for African dried fruits. **British Food Journal**, v. 117, n. 7, p. 1886–1902, 2015.

BIALIK, M.; WIKTOR, A.; WITROWA-RAJCHERT, D.; GONDEK, E. The Influence of Osmotic Dehydration Conditions on Drying Kinetics and Total Carotenoid Content of Kiwiberry (*Actinidia Arguta*). **International Journal of Food Engineering**, v. 16, n. 1–2, p. 1–8, 2020.

BONNEAU, A.; BOULANGER, R.; LEBRUN, M.; MARAVAL, I.; VALETTE, J.; GUICHARD, É.; GUNATA, Z. Impact of fruit texture on the release and perception of aroma compounds during in vivo consumption using fresh and processed mango fruits. **Food Chemistry**, v. 239, p. 806–815, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.017>>.

BOZKIR, H.; ERGÜN, A. R. Effect of sonication and osmotic dehydration applications on the hot air drying kinetics and quality of persimmon. **LWT - Food Science and Technology**, v. 131, n. May, p. 109704, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109704>>.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Guia alimentar para a população brasileira: promovendo a alimentação saudável**. Brasília: Ministério da Saúde, 2014.

CHAKRABORTY, R.; SAMANTA, R. Concurrent Osmotic Dehydration and Vacuum Drying of Kiwi Fruit (*Actinidia Deliciosa* cv. Hayward) Under Far Infrared Radiation: Process Optimization, Kinetics and Quality Assessment. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 2, 2017.

CHANG, S. K.; ALASALVAR, C.; SHAHIDI, F. Review of dried fruits: Phytochemicals, antioxidant efficacies, and health benefits. **Journal of Functional Foods**, v. 21, p. 113–132, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2015.11.034>>.

CIURZYNSKA, A.; LENART, A. Freeze-Drying – Application in Food Processing and Biotechnology – A Review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 61, n. 3, p. 165–171, 2011.

CORRÊA, J. L. G.; ERNESTO, D. B.; DE MENDONÇA, K. S. Pulsed vacuum osmotic dehydration of tomatoes: Sodium incorporation reduction and kinetics modeling. **LWT - Food Science and Technology**, v. 71, p. 17–24, 2016.

CORRÊA, J. L. G.; JUSTUS, A.; DE OLIVEIRA, L. F.; ALVES, G. E. Osmotic Dehydration of Tomato Assisted by Ultrasound: Evaluation of the Liquid Media on Mass Transfer and Product Quality. **International Journal of Food Engineering**, v. 11, n. 4, p. 505–516, 2015.

CORRÊA, J. L. G.; RASIA, M. C.; MULET, A.; CÁRCEL, J. A. Influence of ultrasound application on both the osmotic pretreatment and subsequent convective drying of pineapple (*Ananas comosus*). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 41, n. November 2016, p. 284–291, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.04.002>>.

DE MELLO, R. E.; CORRÊA, J. L. G.; LOPES, F. J.; DE SOUZA, A. U.; DA SILVA, K. C. R. Kinetics of the pulsed vacuum osmotic dehydration of green fig (*Ficus carica* L.). **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 55, n. 6, p. 1685–1691, 2019.

DE MENDONÇA, K. S.; CORRÊA, J. L. G.; JUNQUEIRA, J. R. de J.; CIRILLO, M. A.; FIGUEIRA, F. V.; CARVALHO, E. E. N. Influences of convective and vacuum drying on the quality attributes of osmo-dried pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) slices. **Food Chemistry**, v. 224, p. 212–218, 2017.

ESEHAGHBEYGI, A.; PIRNAZARI, K.; SADEGHI, M. Quality assessment of electrohydrodynamic and microwave dehydrated banana slices. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 565–571, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.10.010>>.

FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S. Application of ultrasound and ultrasound-assisted osmotic dehydration in drying of fruits. **Drying Technology**, v. 26, n. 12, p. 1509–1516, 2008.

GANESAPILLAI, M.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. Modeling of Thin Layer Drying of Banana (*Nendran* Spp) under Microwave, Convective and Combined Microwave-Convective Processes. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 6, n. 1, 2011. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/cppm.2011.6.issue-1/cppm.2011.6.1.1479/cppm.2011.6.1.1479.xml>>.

GARCÍA-SEGOVIA, P.; ANDRÉS-BELLO, A.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. Rehydration of air-dried Shiitake mushroom ( *Lentinus edodes* ) caps : Comparison of conventional and vacuum water immersion processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 480–488, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2010.08.010>>.

HERNÁNDEZ-ALONSO, P.; CAMACHO-BARCIA, L.; BULLÓ, M.; SALAS-SALVADÓ, J. Nuts and dried fruits: An update of their beneficial effects on type 2 diabetes. **Nutrients**, v. 9, n. 7, p. 1–34, 2017.

JESIONKOWSKA, K.; SIJTSEMA, S.; SIMONEAUX, R.; KONOPACKA, D.; PLOCHARSKI, W. Preferences and consumption of dried fruit and dried fruit products among Dutch, French and Polish consumers. **Journal of Fruit and Ornamental Plant Research**, v. 16, n. May 2014, p. 261–274, 2008.

JUNQUEIRA, J. R. de J.; CORRÊA, J. L. G.; ERNESTO, D. B. Microwave, convective, and intermittent microwave–convective drying of pulsed vacuum osmodehydrated pumpkin slices. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 6, p. 1–8, 2017.

JUNQUEIRA, J. R. de J.; CORRÊA, J. L. G.; MENDONÇA, K. S.; RESENDE, N. S.; VILLAS BOAS, E. V. de B. Influence of sodium replacement and vacuum pulse on the osmotic dehydration of eggplant slices. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 41, p. 10–18, 2017.

MENOZZI, D.; MORA, C. Fruit consumption determinants among young adults in Italy: A case study. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 298–304, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.028>>.

MIANO, A. C.; SABADOTI, V. D.; AUGUSTO, P. E. D. Enhancing the hydration process of common beans by ultrasound and high temperatures : Impact on cooking and thermodynamic properties. **Journal of Food Engineering**, v. 225, p. 53–61, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.01.015>>.


MUJAFFAR, S.; LOY, A. L. The rehydration behavior of microwave- dried amaranth ( *Amaranthus dubius* ) leaves. **Food Science & Nutrition**, v. 5, n. March 2016, p. 399–406, 2017.

PICO, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, 2013.

PORCIUNCULA, B. D. A.; ZOTARELLI, M. F.; CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. Determining the effective diffusion coefficient of water in banana (Prata variety) during osmotic dehydration and its use in predictive models. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 3, p. 490–496, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.011>>.

RAMYA, V.; JAIN, N. K. A REVIEW ON OSMOTIC DEHYDRATION OF FRUITS AND VEGETABLES : AN INTEGRATED APPROACH. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 1745–4530, p. 1–22, 2017.

SIJTSEMA, S. J.; JESIONKOWSKA, K.; SYMONEAUX, R.; KONOPACKA, D.; SNOEK, H. Perceptions of the health and convenience characteristics of fresh and dried fruits. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 275–281, 2012a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.027>>.



SIJTSEMA, S. J.; ZIMMERMANN, K.; CVETKOVIĆ, M.; STOJANOVIC, Z.; SPIROSKI, I.; MILOSEVIC, J.; MORA, C.; BUTIGAN, R.; MUGOSA, B.; ESTEVE, M.; POHAR, J. Consumption and perception of processed fruits in the Western Balkan region. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 293–297, 2012b.

YADAV, A. K.; SINGH, S. V. Osmotic dehydration of fruits and vegetables : a review. v. 51, n. September, p. 1654–1673, 2014.



# CAPÍTULO 7

## ESTUDO DOS ESPAÇOS FÍSICOS DA BIBLIOTECA DO IFPR - CAMPUS ASSIS CHATEAUBRIAND COM A FINALIDADE DE PROPORCIONAR A MOBILIDADE AUTÔNOMA AOS PCDs

DOI: 10.47402/ed.ep.c20216277966

[Grazielli Bueno](#), Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho e Professora do Eixo de Controle e Processos Industriais, IFPR

[Kátia Cristiane Kobus Novaes](#), Especialista em Intertextualidade nas Literaturas de Língua Portuguesa e Professora no IFPR

[Keile Mayara dos Santos da Silva](#), Estudante do curso Técnico em Eletromecânica Integrado ao Ensino Médio no IFPR

[Rhayane Aroldi Alves](#), Estudante do curso Técnico em Eletromecânica Integrado ao Ensino Médio no IFPR

### RESUMO

A acessibilidade é uma forma de oferecer a pessoas com deficiência condições de segurança e independência para a utilização de espaços públicos e privados, sem que exista barreiras que possam obstruir seu contato ou circulação em determinados locais. Em vista disso, a finalidade deste trabalho foi de analisar e documentar os eventuais impedimentos das instalações no ambiente da biblioteca do Instituto Federal do Paraná – Campus Assis Chateaubriand, dispondo, para isso, do auxílio de discentes cadeirantes, que relatam e descrevem as dificuldades encontradas. Visa ainda, por meio das normativas vigentes, a adequação do local, sob aspectos ergonômicos e de sua arquitetura, buscando maneiras de identificar e cessar as barreiras impeditivas de acesso, dessa forma, propiciando às pessoas com algum tipo de necessidade especial o usufruto do direito de ir e vir, de modo livre e satisfatório. Considerando as dificuldades relatadas pelos estudantes participantes e as normas, observa-se, portanto, que a adequação do espaço da biblioteca é essencial para tornar o ensino, pesquisa e extensão acessível a toda a comunidade, ampliando a inclusão social interna e externa na instituição.


**PALAVRAS-CHAVE:** Acessibilidade, adequação arquitetônica, ambiente de ensino, inclusão.

### INTRODUÇÃO

A acessibilidade é uma condição necessária e vital para a desconstrução de barreiras nos diversos ambientes coletivos. Dentre essas, pode-se citar as físicas, que ocorrem entre pessoas com deficiência e o meio no qual estão inseridas para inclusão social. Nesse sentido, tanto impeditivos de mobilidade quanto diversos outros, que podem ser aplicados em diferentes áreas, têm grande pertinência para Pessoas Com Deficiências (PCDs).

A descrição da Lei nº 13.146, de 6 de julho de 2015, estabelece no art. 3º, inciso I:

Acessibilidade: possibilidade e condição de alcance para utilização, com segurança e autonomia, de espaços, mobiliários, equipamentos urbanos, edificações, transportes, informação e comunicação, inclusive seus sistemas e tecnologias, bem como de outros



serviços e instalações abertos ao público, de uso público ou privados de uso coletivo, tanto na zona urbana como na rural, por pessoa com deficiência ou com mobilidade reduzida.

É de suma importância, portanto, que os ambientes de ensino ofereçam uma estrutura devidamente acessível a todos que frequentam o local. Com a acessibilidade adequada, é possível proporcionar uma formação de qualidade, visto que se tornará viável dispor de diferentes técnicas de ensino, segundo as necessidades do indivíduo. Além disso, uma estrutura segura e transitável é capaz de garantir o bem-estar físico e mental do estudante, de modo a favorecer seu desenvolvimento pleno. É significativo citar também a integração entre pais, alunos e professores, que devem conjuntamente discutir mudanças e adoções de práticas efetivas, buscando atuar em prol do respeito ao próximo e suas diferenças. Todos esses fatores influenciam na participação do indivíduo na sociedade, preparando-o apropriadamente para lidar com as mais adversas situações encontradas no cotidiano.

A ausência de espaços físicos acessíveis no Instituto Federal do Paraná – Campus Assis Chateaubriand (IFPR) representa empecilhos à mobilidade dos PCDs. Isso porque, devido ao expressivo número de obstáculos, gera insegurança a estudantes, servidores e comunidade, uma vez que impossibilita a instituição de ser um local onde pessoas possam circular livremente para usufruir dos benefícios referentes ao ensino, podendo adquirir os conhecimentos desejados.

Diante desse contexto, torna-se essencial a adaptação do prédio conforme as legislações relacionadas a acessibilidade para atender satisfatoriamente ao público em suas divergentes condições, como exemplo, o rearranjo da infraestrutura e mobiliários para cumprir as normas vigentes. As alterações executadas na instituição tendem a trazer numerosos benefícios, dentre eles pode-se citar a adequação do espaço e o aumento de alunos e servidores PCDs, visto que, atualmente, há apenas poucos discentes e servidores com limitações físicas integrando o quadro do Campus.

Portanto, o projeto pretende identificar as desconformidades e apresentar as alterações fundamentais, por meio do levantamento e estudo dos espaços da biblioteca do campus, visto que esse espaço é de uso comum a toda a comunidade interna e externa, além de se constituir em um significativo local de fomento à aprendizagem. Nessa perspectiva, a finalidade é propiciar um ambiente acessível e garantir o bem-estar físico e mental dos estudantes por meio de uma estrutura segura e transitável. Todos esses fatores influenciam na participação do indivíduo na sociedade, preparando-o para lidar com diversas situações do cotidiano.

## SESSÕES DO ARTIGO

Com fins de organização, este artigo divide-se em: 1. Justificativa, na qual se elencam os motivos para a concepção de estudos da acessibilidade em uma instituição de ensino; 2. Revisão de literatura, que apresenta as contribuições científicas de autores quanto a ter um local acessível para as pessoas com deficiência. 3. Metodologia, na qual se descreve o desenvolvimento do estudo. 4. Resultado e discussão, expondo as irregularidades e possíveis soluções no ambiente da biblioteca. 5. Considerações finais, no qual os resultados do estudo são apresentados.


### JUSTIFICATIVA

Segundo dados apresentados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), o Brasil possui cerca de 45,6 milhões de pessoas com deficiência física, expressando que aproximadamente 24% da população brasileira é composta por pessoas portadoras de algum grau de deficiência.

No município de Assis Chateaubriand, situado no Oeste do estado do Paraná, de acordo com o Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social (IPARDES, 2019), encontram-se 8.677 PCDs, conforme censo de 2010. Estes dados se constituem em um importante fator, uma vez que justificam a necessidade da adequação e adaptação das edificações públicas e particulares. Nesse sentido, essa premissa se aplica também ao campus Assis Chateaubriand do IFPR, tendo em vista o contato dessas pessoas com um ambiente de estudo que propicie suporte para melhor aproveitamento de suas capacidades diante dos recursos oferecidos e êxito na inclusão social como um todo.

Observa-se que as dependências da instituição de ensino IFPR, localizada na cidade de Assis Chateaubriand, não cumprem, em sua totalidade, as normas estabelecidas pela Lei N° 10.098, de 19 de dezembro de 2000, que visa melhor acessibilidade para pessoas que apresentam mobilidade reduzida (CASA CIVIL, 2000). Diante desse contexto, constatou-se a necessidade do estudo, visando a inclusão e aumento participativo de PCDs em atividades de ensino, pesquisa e extensão aplicadas dentro do ambiente educacional. Para tanto, por meio de pesquisas bibliográficas e de campo, busca-se uma solução apta a acrescentar e aprimorar os recursos oferecidos, tendo como objeto de estudo a biblioteca.

A escolha da biblioteca em detrimento aos demais ambientes deve-se ao fato de considerar a utilização desse espaço como fundamental no processo de construção do conhecimento. Assim, garantir o acesso aos livros constitui-se em um relevante e salutar



favorecimento, capaz de impactar significativamente a vida dos estudantes, servidores e da sociedade como um todo.

## REVISÃO DE LITERATURA

A discussão sobre acessibilidade não é uma questão recente, mas que tem ganhado cada vez mais relevância social nos últimos anos, deixando de fato de ser algo apenas comentado para assumir proporções de ordem prática e concreta após a Constituição Federal promulgada em 1988. Outrora o assunto só havia sido tratado na Emenda Constitucional nº 12, de 17 de outubro de 1978.


No início dos anos 80, com o surgimento dos primeiros movimentos reivindicatórios das pessoas com deficiência, no bojo da abertura política, buscava-se a eliminação de barreiras arquitetônicas, particularmente nas edificações, tendo como referência as necessidades específicas das pessoas com deficiência física (SOUZA, 2011).

Nos últimos anos, a temática passou a ganhar evidência, prevendo o direito de ir e vir de todos os cidadãos sem nenhuma distinção. Sendo inserida no cotidiano da sociedade de forma adequada e padronizada, com avanços tanto nas barreiras físicas quanto nas comportamentais.

Santos *et al.* (2005) relata que a acessibilidade reúne vários pontos, como o emprego, a saúde, a educação, a reabilitação e o espaço urbano e edificado, que deve atender as pessoas com necessidades especiais ou com mobilidade reduzida livre de barreiras arquitetônicas e urbanas.

Dessa forma, considera-se de suma importância para o desenvolvimento humano o acesso aos recursos oferecidos pela sociedade: imersão à cultura, educação, trabalho e lazer, tendo uma influência direta e assídua no processo de aprendizagem de todos os indivíduos que convivem socialmente.

O primeiro grupo social que identificou a necessidade de implantar uma Educação Inclusiva no Brasil foi o dos médicos, os quais estão diariamente em ambientes hospitalares, convivendo e conhecendo as necessidades físicas de um relevante número de pessoas. Inicialmente, especialistas como fisioterapeutas e psicólogos não atribuíam tanta importância para questões da área acadêmica destinada a pessoas com deficiências. A educação estava focada apenas na autonomia das atividades de vida diária (AVD). A implantação de uma nova visão culta nas instituições de ensino começou a ocorrer vagarosamente, contudo, obteve-se progresso considerável no acolhimento dos PCDs (GLAT e BLANCO, 2007).



Atualmente, a Educação Inclusiva é a política educacional principal do país, estando amparada por diretrizes para a Educação Básica dos sistemas federais, estaduais e municipais de ensino, como apresenta a Resolução CNE/CEB N° 2 de 2001:

Art 2º Os sistemas de ensino devem matricular todos os alunos, cabendo às escolas organizar-se para o atendimento aos educandos com necessidades educacionais especiais, assegurando as condições necessárias para uma educação de qualidade para todos.

Embora a Emenda Constitucional abrangesse situações e lugares essenciais para o cotidiano de PCDs, tratava-se exclusivamente de edifícios e logradouros. Somente no ano de 2004 foram acrescentados todos os espaços, mobiliários e equipamentos urbanos, edificações, serviços de transporte e dispositivos, sistemas e meios de comunicação e informação (COSTA *et al.*, 2005). Assim, a acessibilidade ainda se constitui em um desafio para pessoas com deficiência em todo o país.


Para que pessoas com deficiência possam ter acesso aos recursos oferecidos a toda a população, é necessário que ocorram alterações para corrigir algumas barreiras relacionadas à mobilidade, facilidade no acesso a locais públicos e privados, assim como transporte. É relevante que as áreas ligadas à acessibilidade busquem evoluir para que exista, por conseguinte, um acolhimento mais efetivo para PCDs em ambientes de ensino e aprendizagem.

De acordo com Silva e Cotrim (2017), as adaptações são as providências necessárias para que o educando com deficiência tenha possibilidades de aprendizado. Relatando que estudos comprovam que PDCs obtêm melhores resultados na formação profissional com atividades práticas, vídeos explicativos dos conteúdos e também visitas guiadas a empresas e ambientes comuns para uma socialização mais ampla. Ainda, é relevante a utilização de linguagem simples e atividades direcionadas, bem como o contato rotineiro com assistentes sociais e o auxílio de um psicólogo.

Ademais, Galvão Filho (2009) descreve que a implantação das novas Tecnologias da Informação e da Comunicação (TIC) - também conhecida como Tecnologia Assistiva - vem sendo de grande proveito para a busca da evolução e modernização. Dessa maneira, seria significativo que pudessem ser implantados *softwares* no ambiente de ensino, de modo a favorecer e auxiliar os alunos especiais, oportunizando pesquisas e aprimoramentos de conhecimentos por meio da Internet.

Damasceno e Galvão Filho (2002) definem Tecnologia Assistiva como toda e qualquer ferramenta ou recurso utilizado com a finalidade de proporcionar maior independência e autonomia à pessoa que possui deficiência, garantindo-lhe qualidade de vida e inclusão social





através da ampliação da comunicação, mobilidade, controle do seu ambiente, habilidades de seu aprendizado, competição, trabalho e integração com a família, amigos e sociedade.

Nesse sentido, ao implantar mecanismos no ambiente de ensino, é possível a expansão de oportunidades em busca de praticidade e imersão de PCDs em espaços que ofertam cultura e educação. Isso favorece o alcance maior de sua participação em todos os setores da sociedade, fazendo com que se diminua o preconceito e o interesse da comunidade por conhecimentos sobre a inclusão.


Embora haja muitas pesquisas relacionadas ao bem-estar físico e mental de PCDs, não se pode desconsiderar a ideia de que, em muitos lugares, a deficiência ainda é tratada como algo inconveniente. Portanto, o ambiente escolar ocupa um papel importante na vida dessas pessoas. Quanto a isso, é primordial que as escolas estejam preparadas e adaptadas para a inclusão de pessoas com algum tipo de deficiência, uma vez que tendo acesso desde um ensino de qualidade, como um ambiente educacional devidamente acessível, as chances dos estudantes PCDs desenvolverem seu potencial são consideravelmente elevadas.

Segundo Glat e Blanco (2007), a política da Educação Inclusiva refere-se às responsabilidades que os órgãos de educação de cada país têm com a qualificação de todos os estudantes no processo de ensino-aprendizagem, como conceitos, conteúdos e valores. Visando assim, um novo modelo estudantil com a Educação Inclusiva que seja viável, com a remoção de barreiras para a aprendizagem.

Importa salientar que, no processo de inclusão, é primordial que a instituição de ensino ministre uma formação adequada aos professores e à equipe de gestão. Sendo necessário uma readaptação no projeto político-pedagógico, nas estratégias de ensino e métodos avaliativos - buscando novas ferramentas pedagógicas -, além de uma reestruturação arquitetônica (paredes, portas, mobílias, entre outros) capaz de amparar satisfatoriamente as necessidades dos estudantes PCDs (GLAT e BLANCO, 2007).

Portanto, torna-se indispensável que todos os cidadãos tenham conhecimento sobre a acessibilidade, inclusive no ambiente escolar, o qual envolve o ensino e a aprendizagem. Com isso, é imprescindível o uso das normativas e legislações no cotidiano, sendo:

- Decreto 5.296/12/2004 que concebe as normas gerais de acessibilidade no país;
- Lei Nº 13.146/06/2015 Institui a Lei Brasileira de Inclusão da Pessoa com Deficiência (Estatuto da Pessoa com Deficiência);
- Norma NBR 9050/2004 estabelece critérios e parâmetros técnicos aplicáveis a projeto, construção, instalação e adaptação de edificações, mobiliários, espaços e equipamentos urbanos às condições de acessibilidade; atualizada em 2015 e acréscimo da emenda 1 em 2020.



- Lei Nº 10.098/19/2000 designa normas gerais e critérios básicos para a promoção da acessibilidade das pessoas portadoras de deficiência ou com mobilidade reduzida, e dá outras providências.

## **METODOLOGIA**

Esta é uma pesquisa básica, experimental, com levantamento de dados e abordagem predominantemente quantitativa. Durante o desenvolvimento deste estudo, também houve a busca bibliográfica de autores que descrevem diferentes características científicas, bem como das legislações vigentes que amparam e norteiam os métodos adotados.

O levantamento de dados referentes a imperfeições arquitetônicas, falta de informações visuais e táteis para as pessoas com necessidades especiais se dará com o auxílio dos estudantes do campus que possuem impedimentos físicos (cadeirantes), por meio de relatos de experiência.


A partir desses relatos, foi possível identificar os principais empecilhos encontrados e vivenciados por eles no ambiente. Desse modo, durante o levantamento foram expostas as irregularidades, tornando factível o apontamento dos elementos que estão em concordância e/ou desacordo com as normativas vigentes.

As análises efetuadas durante o levantamento foram as medidas das paredes da biblioteca, condições da porta de entrada, distanciamento entre as prateleiras de livros, alturas de mesas e prateleiras, locais destinados para estudo e a sinalização universal das mesas. A relevância dessa verificação apoia-se no fato de que é um ambiente destinado a todas as pessoas da comunidade - não apenas os estudantes ingressados no campus - que buscam conhecimento por meio da leitura dos livros e periódicos, ou pelo uso dos computadores disponíveis para fins didáticos no local.

Com a apreciação dos dados, há a possibilidade de implantar novos recursos, que objetivam o aumento de PCDs no ambiente de aprendizagem, o que corresponde a novas oportunidades de estudo e inclusão social, bem como assegurar condições adequadas de mobilidade para todos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Com o intuito de relatar e reduzir os principais obstáculos presentes nas instalações da biblioteca que dificultam o acesso de pessoas com deficiência e limitam a utilização dos recursos oferecidos, buscou-se o auxílio dos estudantes PCD's, que evidenciaram as dificuldades cotidianas encontradas desde a entrada do local e que se amplia por todo o ambiente de estudo.



Por meio das informações apontadas pelos discentes, observa-se que a maioria das irregularidades poderiam ser reajustadas sem o auxílio de verba, ou seja, poderiam ser sanadas somente com o conhecimento das normativas e com apoio de indivíduos da própria instituição.

Os dados obtidos possibilitaram adaptações que usam como base a norma ABNT NBR 9050 de 2015, a qual:

Estabelece critérios e parâmetros técnicos a serem observados quanto ao projeto, construção, instalação e adaptação do meio urbano e rural, e de edificações às condições de acessibilidade.

Nesse sentido, constituem-se em diretrizes que auxiliam na comparação das atuais condições da biblioteca com os requisitos apresentados pela normativa, que faz com que seja identificada a forma coesa e segura de ajustes das irregularidades presentes.

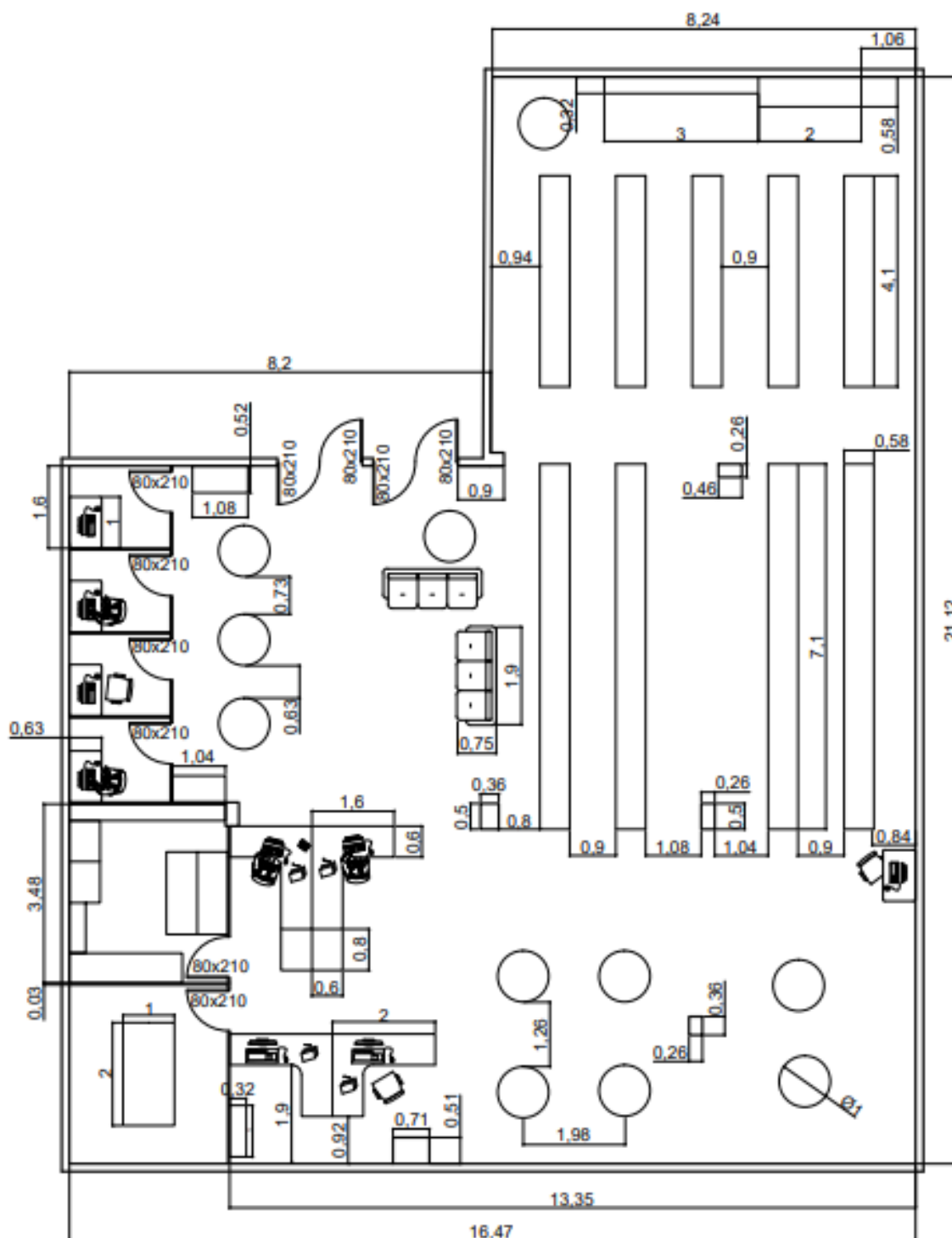
Para o levantamento e estudo, foram analisadas as atuais dimensões da biblioteca, documentando-as individualmente, descrevendo as irregularidades e as propostas para realizar as adequações necessárias.

## **LEVANTAMENTO DA BIBLIOTECA**

O relato dos estudantes apontou que o ambiente da biblioteca apresenta irregularidades que normalmente inviabilizam o uso do espaço por pessoas com limitações físicas. Desse modo, as adversidades foram estudadas e equiparadas com a norma ABNT NBR 9050/2015, por meio de análises que apresentaram possibilidades de melhorias no espaço, buscando mitigar os problemas reconhecidos.

A Figura 01, apresenta a planta baixa elaborada com as medidas encontradas no cenário estudado. As distâncias estão representadas em escalas proporcionais, o que facilita identificar as irregularidades e seus ajustes.

Figura 01: Planta baixa da biblioteca



Fonte: Os autores (2020)

## IRREGULARIDADES ENCONTRADAS

Entre as dificuldades detectadas, a primeira encontra-se no acesso à biblioteca, cujas portas estão instaladas de maneira inadequada e não permitem que os cadeirantes tenham acesso ao local sem o auxílio de outra pessoa. Isso porque não há a possibilidade de abrir as portas em

um único movimento - apresentadas na Figura 02 -, além de não possuírem maçanetas do tipo alavanca e os visores terem alturas e dimensionamentos irregulares.

**Figura 02:** Porta de acesso à biblioteca



**Fonte:** Os autores (2020)

Em relação às estantes de livros, que têm altura total de 2 metros, a dificuldade encontrada é quanto ao alcance de exemplares situados nas partes mais altas. E ainda, terem mesas próximas dispostas de forma que o acesso às prateleiras fique inviável para uma pessoa cadeirante, conforme mostrado na Figura 03.

**Figura 03:** Espaçamento irregular entre mobiliários



**Fonte:** Os autores (2020)

O *layout* da biblioteca possui quatro salas destinadas a estudos individuais, as quais possuem dimensionamento de 1,60 x 2,00 metros. Dispõe, ainda, de uma sala de estudos coletivos com 3,10 x 3,50 metros. No entanto, a relação do tamanho desses ambientes com o mobiliário disposto no local impossibilita a movimentação fluida dos cadeirantes, uma vez que



não conseguem fazer o movimento de giro, e têm que sair da sala somente de ré. Além disso, não há possibilidade de fazer uso dos computadores, visto que estão acondicionados em mesas com suporte para teclado, o que faz com que o espaço até o chão diminua, tornando-as inadequadas para usuários de cadeira de rodas, como exposto nas Figuras 04 e 05.

**Figura 04:** Porta de entrada para as salas de estudos individuais



Fonte: Os autores (2020)

**Figura 05:** Mesa com computadores para estudo



Fonte: Os autores (2020)

Pode-se observar na Figura 06 que a locomoção dentro do ambiente de estudo da biblioteca é insatisfatória, devido ao distanciamento de uma mesa para a outra, e a falta de uma mesa acessível e com o Símbolo Internacional de Acesso (SIA), referido no item 5.3.2.1 e 9.3.1 da norma ABNT NBR 9050/2015, que relata que:

O símbolo internacional de acesso deve indicar a acessibilidade aos serviços e identificar espaços, edificações, mobiliário e equipamentos urbanos, onde existem elementos acessíveis ou utilizáveis por pessoas com deficiência ou com mobilidade reduzida.

As mesas ou superfícies de trabalho acessíveis devem ser facilmente identificadas e localizadas dentro de uma rota acessível.

**Figura 06:** Mesas dispostas na Biblioteca



**Fonte:** Os autores (2020)

Ademais, foi constatada a ausência de um mapa e piso tátil, sinalização necessária e cuja ausência dificulta o deslocamento de pessoas com deficiência visual ou baixa visão, sendo possível observar na Figura 07. Cabe destacar que o mapa tátil é um dos itens previstos no item 5.4.2 da norma ABNT NBR 9050/2015:

Os planos e mapas acessíveis são representações visuais, táteis e/ou sonoras que servem para orientação e localização de lugares, rotas, fenômenos geográficos, cartográficos e espaciais.

**Figura 07:** Piso da entrada da biblioteca



**Fonte:** Os autores (2020)

## **ADEQUAÇÕES APRESENTADAS**

A porta de entrada a biblioteca, modelo vaivém, deve ser adequada ou trocada, atendendo aos critérios estabelecidos no item 6.11.2.8 da norma ABNT NBR 9050/2015, que descreve que:

Portas do tipo vaivém devem ter visor com largura mínima de 0,20m, tendo sua face inferior situada entre 0,40m e 0,90m do piso, e a face superior no mínimo de 1,50m do piso. O visor deve estar localizado no mínimo entre o eixo vertical central da porta e o lado oposto às dobradiças da porta.

Para que não haja necessidade de troca de todas as estantes de livros, propõe-se disponibilizar uma que fique de acordo com o item 7.14.3 da ABNT NBR 9050/2015: a altura de utilização de armários deve estar entre 0,40 e 1,20 metros do piso acabado. Esta poderia conter alguns livros disponíveis, sendo trocados semanalmente ou deixados os que são mais utilizados, conforme o curso de cada estudante PCD. Além de estar localizada em local acessível, preferencialmente próximo à entrada.

Quanto às salas de estudo, a fim de solucionar as irregularidades, observa-se a possibilidade de redimensioná-las, transferindo-as para outro local da biblioteca. As mesas desse ambiente, por sua vez, devem conter sinalização adesiva com indicação de uso para deficientes físicos e seguir o item da seção 9.3.1 da norma ABNT NBR 9050/2015 (Figura 08), necessitando de adequação para:

9.3.1.1 As mesas ou superfícies de trabalho acessíveis devem ser facilmente identificadas e localizadas dentro de uma rota acessível.

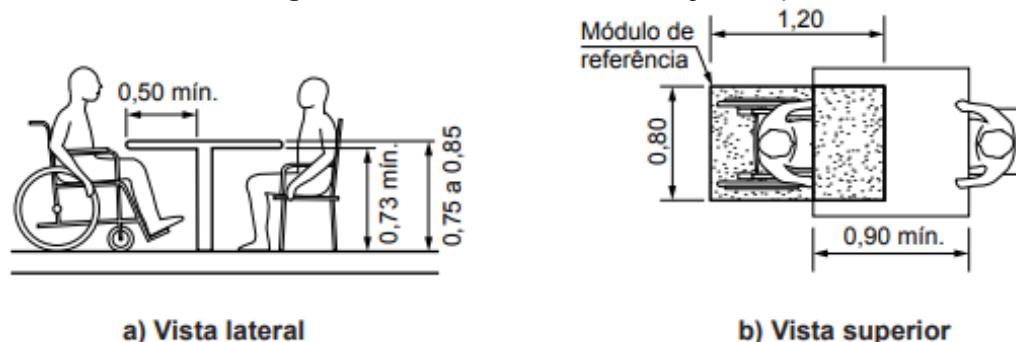
9.3.1.2 As mesas ou superfícies de trabalho acessíveis devem garantir um M.R. posicionado para a aproximação frontal. Deve ser garantida ainda circulação adjacente que permita giro de 180° à P.C.R.

9.3.1.3 As mesas ou superfícies de trabalho acessíveis devem possuir tampo com largura mínima de 0,90 m e altura entre 0,75 m e 0,85 m do piso acabado, assegurando-se largura livre mínima sob a superfície de 0,80 m.

9.3.1.4 Deve ser assegurada altura livre sob o tampo de no mínimo 0,73 m, com profundidade livre mínima de 0,50 m, de modo que a P.C.R. tenha a possibilidade de avançar sob a mesa ou superfície.

9.3.1.5 Sempre que a mesa ou superfície de trabalho acessível for utilizada por uma única pessoa, esta pode ser adequada conforme necessidades específicas do usuário, objetivando a melhoria das condições de conforto e autonomia.

**Figura 08:** Mesa - medidas e áreas de aproximação



**Fonte:** ABNT 9050 (2015)

A locomoção dentro da biblioteca precisa ser fluida, dessa forma as mesas devem ser organizadas de forma que atenda o distanciamento necessário para o deslocamento. Ao menos

uma delas deve estar destinada para o estudo de PCDs, sendo padronizada conforme item 9.3.1 da norma ABNT NBR 9050/2015 e com identificação.

O piso tátil é de suma importância, e deve ser instalado conforme previsto no item 5.4.6.1 da norma ABNT NBR 9050/2015: a sinalização tátil e visual no piso pode ser de alerta e direcional, conforme critérios definidos em normas específicas. A normativa vigente para piso tátil é a NBR 16537 de 2016.

Por se tratar de uma instituição de ensino da rede federal, a Tabela 01 mostra de forma pontual as irregularidades documentadas que necessitam ou não de verba para que possam ser executadas, de modo a atender as especificações descritas pela normativa.

**Tabela 01:** Representação da necessidade de verba

Readequação a ser realizada	É necessário verba?	
	Sim	Não
Porta de acesso	X	
Prateleiras (movimentação)		X
Prateleiras (novo modelo)	X	X
Salas de estudos individuais	X	
Mesas (movimentação)		X
Mesas (adesivos)	X	
Piso tátil	X	

**Fonte:** Elaborado pelos autores (2020)

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto, evidencia-se a necessidade de adequar o ambiente da biblioteca, de modo a viabilizar um ambiente com melhorias que favoreçam a mobilidade de estudantes e da comunidade em geral, com a redução dos empecilhos e prejuízos a pessoas com deficiência quanto a sua aprendizagem.

De modo inicial, vislumbra-se que as primeiras adequações no local possam ser alterações que não tenham necessidade de verba, visto que são mais imediatas e já podem favorecer significativamente os estudantes PCDs em aspectos físicos e mentais. Posterior a isso, as demais modificações, conforme as possibilidades institucionais.

Nesse sentido, este estudo confirma a importância de se garantir um ambiente educacional organizado e acessível, do qual todos possam usufruir. E ainda, que os indivíduos que fazem parte da comunidade e não tenham nenhuma necessidade especial possam compreender a importância da acessibilidade num contexto pleno de cidadania.



## AGRADECIMENTOS

Aos Estudantes Antonia Gasparino da Silva, Sirley Aparecida dos Santos e Tiago Redressa, pela ampla contribuição neste trabalho, sem a qual não seria possível a realização.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9050:** Acessibilidade a edificações, mobiliário, espaços e equipamentos urbanos. Rio de Janeiro, p. 162, 2015.

CASA CIVIL. **EMENDA CONSTITUCIONAL nº 12, de 17 de outubro de 1978.** Assegura aos Deficientes a melhoria de sua condição social e econômica. Brasília, 1978.

\_\_\_\_\_. **Lei nº 10.098, de 19 de dezembro de 2000.** Estabelece normas gerais e critérios básicos para a promoção da acessibilidade das pessoas portadoras de deficiência ou com mobilidade reduzida, e dá outras providências. Brasília, 2000.

\_\_\_\_\_. **Lei nº 13.146, de 6 de julho de 2015.** Institui a Lei Brasileira de Inclusão da Pessoa com Deficiência (Estatuto da Pessoa com Deficiência). Brasília, 2015.

DAMASCENO, L. L.; GALVÃO FILHO, T. A. **As Novas Tecnologias como Tecnologia Assistida:** Utilizando os Recursos de Acessibilidade na Educação Especial. III Congresso Ibero-Americano de Informática na Educação Especial (CIIEE). Fortaleza - CE, 2002.

GALVÃO FILHO, T. A. **A Tecnologia Assistida:** de que se trata? In: MACHADO, G. J. C.; SOBRAL, M. N. (Orgs.). **Conexões: educação, comunicação, inclusão e interculturalidade.** 1 ed. Redes Editora, Porto Alegre, p. 207-235, 2009.

GLAT, R.; BLANCO, L. de M. V. Educação Especial no Contexto de uma Educação Inclusiva. In: GLAT, R. *et al* (ed.). **Educação Inclusiva: Cultura e Cotidiano Escolar.** Rio de Janeiro: 7 Letras, 2007. Cap. 1, p. 16-36.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Demográfico 2010:** Características gerais da população, religião e pessoas com deficiência. ISSN 0104-3145, p. 01 - 215. Rio de Janeiro, 2010.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (IPARDES). **Caderno Estatístico Município de Assis Chateaubriand.** 2019.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA (MEC). **Resolução CNE/CEB Nº 2, de 11 de setembro de 2001.** Institui Diretrizes Nacionais para a Educação Especial na Educação Básica. Brasília, 2001.

SANTOS A. dos; SANTOS, L. K. S.; RIBAS V. G. **Acessibilidade de habitações de interesse social ao cadeirante:** um estudo de caso. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 5, n. 1, p.55-75, jan./mar. 2005.

SILVA, F. D. dos S. da; COTRIM, D. S. **Pessoas com deficiência em cursos de aprendizagem profissional:** adaptações como alternativas para viabilizar a inclusão. Boletim técnico do Senac, v. 43, n. 3, p. 160 - 181, set./dez. 2017. <https://doi.org/10.26849/bts.v43i3.608>.





SOUZA, A. C. S. de. **Passado, Presente e Futuro nos Caminhos da Acessibilidade.** Revista Pandora Brasil, n. 26. ISSN 2175-3318, jan. 2011.

# CAPÍTULO 8

## ANÁLISE DE ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO, ADENSAMENTO E CISALHAMENTO DIRETO DE SOLOS POR SOFTWARES EDUCACIONAIS INTERATIVOS

[Gustavo Henrique Nalon](#), Mestre em Engenharia Civil pela UFV e Doutorando em Engenharia Civil na Universidade Federal de Viçosa  
[Walcyr Duarte Nascimento](#), Doutor em Engenharia Civil pela UFV e Professor no Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, Campus Juiz de Fora  
[Paulo Sérgio de Almeida Barbosa](#), Mestre em Engenharia Civil pela UFRJ e Professor na Universidade Federal de Viçosa


### RESUMO

O presente trabalho desenvolveu uma ferramenta digital capaz de auxiliar o estudante na análise dos resultados obtidos em ensaios de compactação, adensamento unidimensional e cisalhamento direto dos solos. Foi criado um software educacional interativo dividido em três módulos, utilizando-se a plataforma Adobe Flash Player® e a linguagem de programação orientada a objetos ActionScript 3.0 ®. A partir dos dados obtidos em ensaios laboratoriais reais ou gerados de forma consistente pelo próprio programa, o usuário é instruído ao longo da rotina de cálculo a fim de se obter inúmeras propriedades do solo, tais como índices físicos, resistência ao cisalhamento, compressibilidade, peso específico seco máximo e umidade ótima. Além disso, o programa auxilia o aluno no processo de construção de curvas tensão/deformação e de compactação do solo. O software trouxe inovações ao método tradicional de ensino-aprendizagem da mecânica dos solos, destacando-se as seguintes contribuições: melhor compreensão da relação teoria/prática, instrução passo-a-passo do estudante, estímulo à curiosidade a respeito do tema, linguagem visual atrativa e diferenciada, auxílio na auto-aprendizagem e identificação/correção imediata de erros.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processo ensino-aprendizagem, Compactação, Adensamento unidimensional, Cisalhamento direto, Software educacional interativo.

### 1. INTRODUÇÃO

A caracterização do solo e a previsão do seu comportamento diante das ações atuantes são etapas fundamentais para a elaboração de qualquer projeto de geotecnia. Os ensaios laboratoriais de solo permitem uma melhor compreensão do material, com vista à sua utilização para fins da engenharia geotécnica. Segundo a ABNT NBR ISO/IEC 17000:2005 –Avaliação de conformidade – Vocabulário e princípios gerais, um ensaio é definido como a “determinação de uma ou mais características de um objeto de avaliação de conformidade, de acordo com um procedimento”.



O estudo dos procedimentos de ensaios laboratoriais de solos e a interpretação dos resultados neles obtidos são assuntos correntes em várias disciplinas dos cursos de Engenharia Civil, como Mecânica dos Solos, Pavimentação, Fundações e Obras de Terra. Em muitos destes ensaios, um criterioso processo de cálculo é essencial para se determinar de forma correta os parâmetros desejados. A vivência na docência do curso de Mecânica dos Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV) permitiu identificar a dificuldade de muitos estudantes em utilizar de forma correta os números obtidos em vários ensaios laboratoriais realizados na disciplina. Visando uma melhor formação dos futuros profissionais da engenharia geotécnica, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma ferramenta digital a ser empregada no ensino do tratamento e interpretação dos resultados obtidos em ensaios laboratoriais de compactação, adensamento e determinação da resistência ao cisalhamento do solo.

O presente trabalho é uma nova parte integrante de um conjunto de ferramentas que vêm sendo desenvolvidas por um grupo de pesquisas do Departamento de Engenharia Civil da UFV que se dedica em elaborar formas interativas assistidas por computador, nas quais o estudante é um elemento ativo no processo ensino-aprendizagem (BARBOSA et al., 2006; SILVA et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2008 a 2010b; MARETO et al., 2009; DUTRA et al., 2011; NALON et al., 2012 e 2013).

Foi implementado um software educacional interativo capaz de auxiliar o aluno no desenvolvimento dos cálculos necessários para se determinar propriedades físicas e mecânicas do solo a partir dos resultados de ensaios laboratoriais. A partir dos números obtidos em ensaios laboratoriais reais ou gerados prudentemente pelo próprio software, o usuário (estudante) é devidamente instruído ao longo de todo o processo de cálculo necessário à obtenção de variadas propriedades do solo, tais como índices físicos, resistência ao cisalhamento, compressibilidade, peso específico seco máximo e umidade ótima. O programa ainda auxilia o aluno no processo de construção de curvas tensão/deformação e de compactação do solo

## **2. ENSAIOS LABORATORIAIS ABORDADOS**

O software contempla a análise dos resultados dos seguintes ensaios laboratoriais:

- Ensaio de compactação do solo, realizado segundo os procedimentos descritos pela ABNT NBR 7182:1986 – Solo – Ensaio de compactação.
- Ensaio de adensamento unidimensional, realizado segundo os procedimentos descritos pela ABNT NBR 12007:1990 – Solo – Ensaio de adensamento unidimensional - Método de ensaio.

- Ensaio de cisalhamento direto do solo, realizado segundo os procedimentos descritos pela ASTM D3080: 2011 – *Standard Test Method for Direct Shear Test of Soils Under Consolidated Drained Conditions*.

## 2.1. ENSAIO DE COMPACTAÇÃO DO SOLO


O software Pinto (2011) define a compactação do solo como o processo de densificação do mesmo através de equipamento mecânico, com o intuito de aumentar o contato dos grãos e tornar mais homogêneo o aterro. Com o aumento do peso específico do solo, a compactação garante uma maior resistência ao cisalhamento e menor permeabilidade e compressibilidade.

O ensaio de Proctor, padronizado no país pela ABNT NBR 7182, é utilizado para se determinar a relação entre o teor de umidade e o peso específico seco do solo, que pode ser compactado com três diferentes energias de compactação: normal, intermediária e modificada. Assim, torna-se possível identificar, para uma dada energia aplicada, a umidade ótima do solo, na qual o solo possui densidade seca máxima.

Neste ensaio, uma amostra de solo é seca ao ar e destorroada. Acrescenta-se água até que a umidade desta porção esteja em torno de 5% abaixo da umidade ótima presumível. A porção é então colocada no cilindro de compactação segundo o número de camadas definidas pela normatização para a energia de compactação a ser executada. O número de golpes por camada e o peso do soquete utilizado para compactação também dependem da energia empregada. Deve-se determinar a umidade e o peso específico seco da amostra compactada. A seguir, a amostra é destorroada e a umidade é aumentada em cerca de 2%. Repete-se a compactação no cilindro e determina-se novamente a umidade e o peso específico seco. O processo é repetido até a obtenção de cinco pares umidade - peso específico seco do material: dois deles abaixo da umidade ótima (ramo seco), dois acima da umidade ótima (ramo úmido) e um próximo à umidade ótima. Com esses pontos pode-se traçar a curva de compactação do solo.

## 2.2. ENSAIO DE ADENSAMENTO UNIDIMENSIONAL DO SOLO

O adensamento do solo é a redução de seu volume por meio do decréscimo do índice de vazios ao longo do tempo, acompanhado da redução do seu teor de umidade. Conhecer melhor o processo de adensamento de um solo permite definir seus parâmetros de compressibilidade e prever o recalque por compressão primária ao longo do tempo.



A ABNT NBR 12007 descreve o ensaio de determinação das propriedades de adensamento do solo quando este é lateralmente confinado e axialmente carregado e drenado. Uma amostra do solo é colocada no interior de um anel rígido de uma célula de compressão edométrica, entre duas pedras porosas. Em uma prensa de compressão, aplicam-se sobre a célula incrementos de peso a cada 24 horas. Para cada carga aplicada mede-se a deformação em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Dessa forma, são obtidos os recalques para cada tensão de compressão atuante. Com o índice de vazios inicial do solo ensaiado, pode-se determinar o índice de vazios ao final de cada estágio de carregamento. Com os resultados do ensaio é possível plotar curvas de adensamento e determinar parâmetros como o coeficiente de adensamento, a tensão de pré-adensamento, os coeficientes de compressibilidade e variação volumétrica, além dos índices de compressão e recompressão, quando aplicável.

### **2.3. ENSAIO DE CISALHAMENTO DIRETO DO SOLO**

Segundo Das (2007), a resistência ao cisalhamento do solo é a “resistência interna por unidade de área que a massa de solo pode oferecer para resistir a rupturas e a deslizamentos ao longo de qualquer plano no seu interior”. Um dos métodos mais simples de se determinar os parâmetros de resistência ao cisalhamento do solo é o ensaio de cisalhamento direto.

No ensaio de cisalhamento direto, uma amostra de solo é colocada no interior de uma caixa de cisalhamento, estando sua parte superior envolvida por um anel. Aplica-se sobre o conjunto uma tensão de compressão normal. A seguir, aplica-se no anel uma força tangencial capaz de provocar seu deslocamento lateral, fazendo mover lateralmente a parte superior da amostra de solo em relação à sua parte inferior. A força tangencial é aumentada até que ocorra a ruptura do solo. Mede-se o deslocamento vertical do anel para a força tangencial aplicada, e calcula-se a tensão de cisalhamento máxima suportada pelo solo. Também é medida a variação da altura do corpo de prova, registrando-se o deslocamento vertical da placa superior. Repetindo-se estes procedimentos para diferentes valores de tensão normal, pode-se obter a envoltória de ruptura do solo, e, portanto, sua coesão e ângulo de atrito

### **3. SOFTWARE INTERATIVO**

Foi implementado um software educacional interativo dividido em três módulos, utilizando-se a plataforma Adobe Flash Player® e a linguagem de programação orientada a objetos ActionScript 3.0®. Cada módulo do software ensina o estudante a realizar os cálculos correspondentes a um determinado ensaio da Mecânica dos Solos. A interface do software é constituída de duas áreas principais: uma área principal, onde são expostos os dados obtidos no



ensaio e os resultados de cálculos, e uma área lateral, onde são apresentadas ao usuário algumas instruções de utilização do programa e as equações a serem utilizadas em cada etapa do processo de cálculo. Nos itens a seguir serão apresentadas as características principais do software, demonstradas nos diferentes módulos que o constituem.

### 3.1. MÓDULO I – ENSAIO DE COMPACTAÇÃO DO SOLO

Ao iniciar o módulo, apresenta-se na área principal um texto contendo informações a respeito de qual ensaio de laboratório será abordado, além de recomendações de utilização. Neste momento o usuário ainda deve fazer a escolha do tipo de solo ensaiado (argila, silte ou areia), informação a ser empregada pelo programa para simulação de resultados de ensaios consistentes com os observados na realidade. A seguir, surgem na tela principal as tabelas de dados de ensaio, onde o usuário deverá inserir também os resultados de seus cálculos.

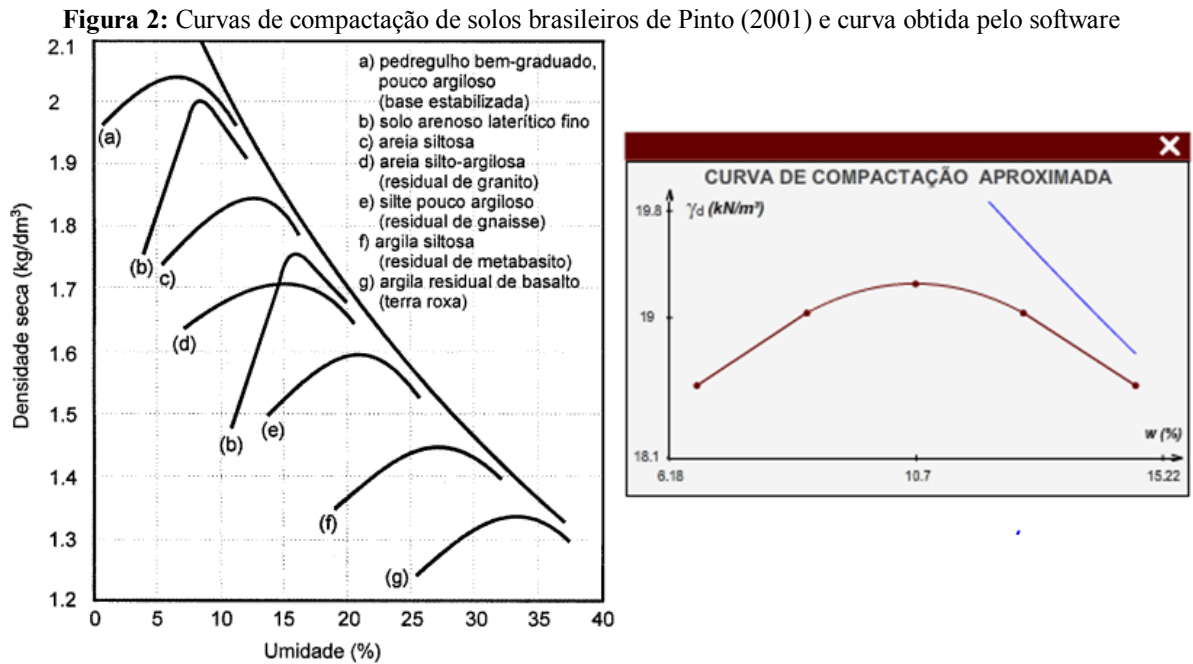
Figura 1: Tela principal e de instruções para o ensaio de compactação de solos



Fonte: Arquivo dos autores

O software gera valores randômicos para os dados obtidos em um ensaio de compactação, mas sempre preservando a consistência dos mesmos com o que costuma ser obtido em laboratório. O usuário realizará os cálculos a partir destes dados. A geração de valores é feita com base nas curvas de compactação dos solos brasileiros apresentadas por Pinto (2001) e reproduzidas na Figura 2. Assim, a umidade ótima e o peso específico seco máximo obtidos ao fim dos cálculos, estarão de acordo com o esperado para o tipo de solo selecionado na tela inicial. A Figura 2 também mostra a curva de compactação aproximada obtida pelo usuário do programa, ao término dos cálculos de um ensaio de compactação de um solo arenoso.

Caso deseje inserir os dados de um ensaio real de compactação, o usuário pode clicar no botão ZERAR DADOS e preencher as tabelas com os seus próprios valores.



Fonte: Adaptada de Pinto (2001) e arquivo dos autores

Clicando na parte superior da tabela da Figura 1, o usuário abre uma janela de configuração de Dados Gerais, mostrada na Figura 3. Nesta janela, é possível configurar a energia de compactação do ensaio e o tamanho do cilindro empregado (com base nestas configurações, o programa calcula de forma automática a massa do soquete, o número de camadas e de golpes por camada). Além disso, esta janela ainda contém a massa específica dos sólidos, a tara e o volume útil do cilindro. A Figura 3 também mostra a janela aberta quando se clica no espaço correspondente a uma das cinco determinações de teor de umidade-peso específico seco. As células sem borda de preenchimento na cor cinza são as que exigem do usuário algum tipo de cálculo. Ao passar o cursor do mouse sobre o texto com o nome da grandeza a ser representada nesta célula, o usuário pode ler, na área de instruções, dicas de como o cálculo deve ser feito. Uma vez realizado o cálculo, o aluno digita sua resposta e, de forma imediata, sabe se errou ou acertou. Em caso de acerto, o preenchimento da célula se apresenta na cor verde. Em caso de erro, em vermelho. O software identifica possíveis aproximações e arredondamentos realizados pelo usuário ao calcular cada parâmetro, admitindo uma margem de erro aceitável para cada grandeza.

**Figura 3:** Janela de Dados Gerais (à esquerda) e da Primeira determinação de teor de umidade-peso específico seco (à direita)

Características do ensaio		
Energia de compactação	Tipo de cilindro	
<input checked="" type="checkbox"/> Normal	<input checked="" type="checkbox"/> Pequeno	
<input type="checkbox"/> Intermediária	<input type="checkbox"/> Grande	
<input type="checkbox"/> Modificada		
Massa do soquete	kg	2,5
Número de camadas	-	3
Número de golpes por camada	-	26

Características dos corpos-de-prova		
Massa específica dos sólidos	g/cm <sup>3</sup>	2.68
Tara do cilindro	g	2116.87
Volume útil do cilindro	cm <sup>3</sup>	1007.19

Primeira determinação			
Massa da amostra + cilindro	g	4150.44	
Massa da amostra	g	2033.57	
Massa específica úmida	g/cm <sup>3</sup>	2.02	
Massa bruta úmida	g	36.84	39.67
		36.74	
Massa bruta seca	g	36.28	39.03
		36.15	
Tara da cápsula	g	27.98	30.03
		27.99	
Teor de umidade	%	6.75	6.92
Teor de umidade médio	%		
Massa específica seca	g/cm <sup>3</sup>		
Peso específico seco	kN/m <sup>3</sup>		
Índice de vazios			
Grau de saturação	%		

Fonte: Arquivo dos autores

### 3.2. MÓDULO II – ENSAIO DE ADENSAMENTO DO SOLO

A Figura 4 mostra a tela inicial do módulo correspondente aos cálculos do ensaio de adensamento unidimensional. Quando os cálculos exigem um conhecimento prévio de determinado assunto específico, o programa oferece botões de ajuda. Os cálculos do ensaio de adensamento exigem do estudante um conhecimento prévio adequado a respeito dos índices físicos do solo. Ao clicar no botão ÍNDICES FÍSICOS, por exemplo, o aluno tem acesso a uma breve apresentação sobre como calcular variados índices físicos dos solos.

**Figura 4:** Tela principal e de instruções para o ensaio de adensamento unidimensional

## Módulo II - Ensaio de Adensamento Edométrico Incremental

Preparado por:  
Paulo Sérgio Barbosa  
Gustavo Henrique Nalon

Versão: V1\_20160527

Instruções:

A:  cm<sup>2</sup>

H<sub>0</sub>:  mm

e<sub>0</sub>:

### Dados Iniciais do Ensaio de Adensamento

Folha de Rosto			
Curso:	Departamento de Engenharia Civil		
Procedência:	Favores do Laboratório de LPT		
Sondagem nº:	Assessoria nº:	Profundidade:	
Pressão: 103	Cilindro nº: 125	Avulso nº: 125	Operador: Paulo
		Data da moldagem: 7/8/2015	

Considerar:  
γ<sub>w</sub> = 9.81 kN/m<sup>3</sup>  
g = 9.81 m/s<sup>2</sup>

Características gerais do solo				
LL	% LP	% IP	% I <sub>p</sub>	kN/m <sup>3</sup>

Determinação do teor de umidade					
Observação	e <sup>2</sup>	Antes do ensaio			Após o ensaio
		01	02	03	
Massa bruta úmida	g				
Massa bruta seca	g				
Tara da cápsula	g				
Teor de umidade	%				
Teor de umidade médio	%				

Características gerais do corpo de prova		
Área do ensaio	Após o ensaio	Observações
Diâmetro	cm	
Altura	cm	
Tara do soalho	g	
Massa Bruta Úmida	g	
Teor de Umidade Úmida	%	
Massa Bruta Seca	g	
Teor de Umidade Seca	%	
Massa Bruta Seca	g	
Teor de Umidade	%	
Área	cm <sup>2</sup>	
Volume	cm <sup>3</sup>	
Teor de Umidade	%	
Peso Específico Natural	kN/m <sup>3</sup>	
Peso Específico Úmido	kN/m <sup>3</sup>	
Peso Específico Seco	kN/m <sup>3</sup>	
Índice de Compactação	%	
Índice de Vazios	%	
Grau de Saturação	%	

**ÍNDICES FÍSICOS**

**VER RESPOSTAS**

Fonte: Arquivo dos autores

Ao clicar sobre os quadros de determinação do teor de umidade e de características gerais do corpo de prova, surgem as janelas mostradas na Figura 5. Durante o preenchimento

dessas tabelas, o usuário optou por clicar no botão VER RESPOSTAS, de modo que todas as células das tabelas passaram a exibir o valor correto para a grandeza em questão. Assim, o estudante corrige seus erros tendo uma noção quantitativa do que deveria ter encontrado.

Figura 5: Opção VER RESPOSTAS

**Módulo II - Ensaio de Adensamento Edométrico Incremental**

Preparado por:  
Paulo Sérgio Barbosa  
Gustavo Henrique Nalon

Versão: V1\_20160527

Instruções:  
As respostas mostradas correspondem aos valores calculados a partir de muitos dados inseridos por você. Portanto, verifique se esses dados foram inseridos corretamente para

**Dados Iniciais**

Diâmetro	cm	7,12
Altura	cm	2,01
Tara do Anel	g	41,40
Massa Bruta Úmida	g	189,23
Teor de Umidade Ótimo	%	-
Peso Específico Seco Máximo	kN/m <sup>3</sup>	-
Massa Bruta Seca	g	159,26
Facas Drenantes		2
Área	cm <sup>2</sup>	39,82
Volume	cm <sup>3</sup>	80,04
Teor de Umidade	%	25,43
Peso Específico Natural	kN/m <sup>3</sup>	18,11
Peso Específico Seco	kN/m <sup>3</sup>	14,44
Peso Específico dos Sólidos	kN/m <sup>3</sup>	26,58
Grau de Compactação	%	-
Índice de Vazios		0,841
Grau de Saturação	%	81,96

Cápsula	nº	01	02	03
Massa bruta úmida	g	65,64	64,07	73,08
Massa bruta seca	g	57,00	55,93	63,70
Tara da cápsula	g	21,71	24,53	27,46
Teor de umidade	%	24,48	25,92	25,88
Teor de umid. médio	%		25,43	

ÍNDICES FÍSICOS  
VER RESPOSTAS

Fonte: Arquivo dos autores

Ao completar as tabelas da Figura 5, o usuário segue para uma tabela de cálculo da compressibilidade, na qual ele insere os valores de força aplicada e deslocamento vertical medido de cada estágio de carregamento do ensaio de adensamento. Clicando nos botões laterais de estágios, o usuário pode obter os resultados de um ensaio real de adensamento. Se preferir, poderá digitar os dados obtidos em um ensaio que ele mesmo realizou.

Figura 6: Dados de ensaios reais de adensamento unidimensional oferecidos ao usuário

**Ensaio de Adensamento Edométrico Incremental**

**Cálculo da Compressibilidade**

Estágio	Força kgf	Tensão kPa	L <sub>1</sub> 10 <sup>2</sup> mm	L 10 <sup>2</sup> mm	ΔH mm	H mm	H <sub>v</sub> mm	e	e %
1	2,5	6,16	5000	4910	0,09	20,10	9,18	0,841	0
2	5,0	12,32	4910	4851	0,059	20,01	9,09	0,832	0,45
3	10	24,64	4851	4754	0,097	19,95	9,03	0,827	0,74
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									

H<sub>v</sub> 10,92 mm

TABELAS  
ESTÁGIO 1  
ESTÁGIO 2  
ESTÁGIO 3  
ESTÁGIO 4  
ESTÁGIO 5  
ESTÁGIO 6  
ESTÁGIO 7  
ESTÁGIO 8  
ESTÁGIO 9  
ESTÁGIO 10  
DESCARREGAMENTO  
VOLTAR  
ÍNDICES FÍSICOS  
VER RESPOSTAS

**ESTÁGIO 1**  
Peso 0,25 kgf

Data	Hora	Δt min	Leitura 10 <sup>2</sup> mm
7/5/15	11:15	0,00	5000
		0,10	4948

**ESTÁGIO 2**  
Peso 0,50 kgf

Data	Hora	Δt min	Leitura 10 <sup>2</sup> mm
8/5/15	08:49	0,00	4910
		0,10	4878
		0,25	4875
		0,50	4865
		1,00	4865

**ESTÁGIO 3**  
Peso 1,00 kgf

Data	Hora	Δt min	Leitura 10 <sup>2</sup> mm
9/5/15	08:41	0,00	4851
		0,10	4806
		0,25	4802
		0,50	4785
		1,00	4772
		2,00	4766
		4,00	4763
		8,00	4760
		15,00	4759
		30,00	4758
		60,00	4757
		165,00	4756
	14:37		4756
	17:25		4756
10/5/15	09:48		4754

Fonte: Arquivo dos autores

### 3.3. MÓDULO III – ENSAIO DE CISALHAMENTO DIRETO DO SOLO

Na Figura 7 apresenta-se uma das tabelas de cálculo do ensaio de cisalhamento direto do solo, assunto do terceiro módulo do programa. A figura também apresenta uma instrução ao usuário que passa o cursor do mouse sobre o texto “Massa específica natural”. Uma equação é mostrada na área de instruções, com o objetivo de ajudá-lo a calcular esta grandeza. Esse tipo de ajuda também é fornecido para o cálculo dos parâmetros dos demais módulos do programa. São mostradas equações ou textos explicativos sobre cada propriedade. O usuário é instigado a procurar na tela informações sobre o que tem dúvida ou curiosidade de aprender.

Figura 7: Equações e textos de ajuda oferecidos ao usuário

**Módulo III - Ensaio de Cisalhamento Direto**

Preparado por:  
Paulo Sérgio Barbosa  
Gustavo Henrique Nalon

Versão: V1\_20160527

Instruções:

Massa Específica Natural ( $kN/m^3$ ):

$$\frac{\text{Massa do C.P. (g)}}{\text{Área (cm}^2\text{)} \times \text{Altura (cm)}} \times 9,81$$

Características do ensaio		
Dinamômetro nº		9
Velocidade de deformação	mm/min	0.04
Constante de força	kgf/div	0.283
Constante de deslocamento vertical	mm/div	0.010
Constante de deslocamento horizontal	mm/div	0.010
Constante de deslocamento do anel	mm/div	0.001
Lado do molde	cm	5.070
Tara do molde	g	100.02
Carga normal aplicada	kgf	13.0

Características do corpo-de-prova		
Altura do C.P.	cm	2.00
Lado do C.P.	cm	5.07
Área do C.P.	cm <sup>2</sup>	25.7
Massa do C.P. + molde	g	378.26
Massa do C.P.	g	278.24
Massa específica natural	kN/m <sup>3</sup>	
Massa específica seca	kN/m <sup>3</sup>	
W <sub>max</sub>	%	
W <sub>min</sub>	%	
Grau de compactação	%	

Considerar:  
 $\gamma_w = 9.81 \text{ kN/m}^3$   
 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$

VER GRÁFICOS  
VER RESPOSTAS

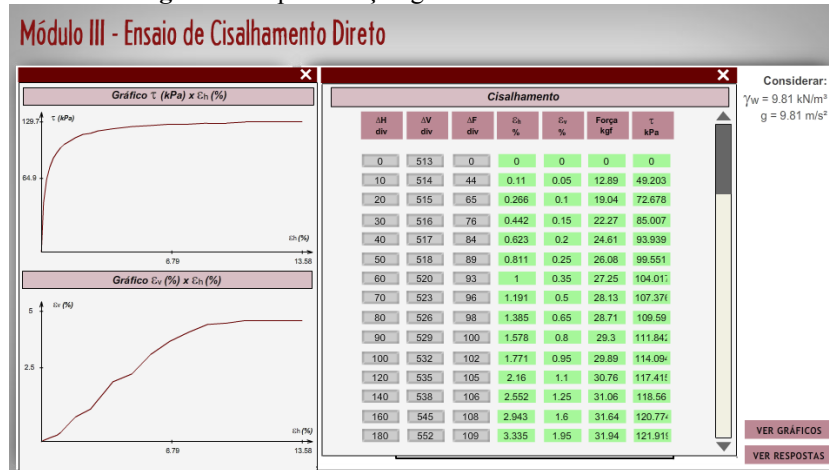
TENSÃO NORMAL kPa

Fonte: Arquivo dos autores

Já a Figura 8 mostra os gráficos tensão de cisalhamento x deformação horizontal e deformação vertical x deformação horizontal construídos pelo usuário enquanto ele digita os valores calculados a partir dos dados de ensaio. Recomenda-se que o estudante digite os dados na ordem em que foram obtidos durante o ensaio, de forma que ele consiga visualizar melhor o processo de construção das curvas e o comportamento do solo ao longo do ensaio.



Figura 8: Representação gráfica dos dados calculados



Fonte: Arquivo dos autores

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estão destacadas a seguir as principais contribuições do software no processo de ensino-aprendizagem da mecânica dos solos:

- Melhor compreensão da relação teoria/prática: a ferramenta digital se mostrou eficiente ao complementar o entendimento do usuário tanto em aspectos teóricos da mecânica dos solos, quanto em resultados práticos obtidos em laboratório. Ao utilizar o software, o usuário entende como os conceitos teóricos estudados se relacionam aos resultados práticos.
- Instrução passo-a-passo: o programa propõe a situação-problema e ajuda o aluno a utilizar seus conhecimentos para resolvê-la, instruindo-o nos momentos de dúvida e motivando-o a seguir até a completa interpretação dos resultados de cada ensaio.
- Estímulo à curiosidade a respeito do tema: o estudante é instigado a procurar informações na tela e aprender mais sobre o que tem dúvida. Também é estimulado a persistir na procura pela resposta correta, tentando solucionar cada etapa da resolução do problema.
- Linguagem visual atrativa e diferenciada: a plataforma Adobe Flash Player® permite a criação de gráficos vetoriais e animações que atraem o interesse do aluno e o ajudam a compreender o tema de forma rápida, intuitiva e dinâmica.
- Auxílio na autoaprendizagem: o estudante se torna elemento ativo no processo de aprendizagem, construindo seu próprio conhecimento com a ajuda oferecida pelo software.
- Identificação e correção imediata de erros: o sistema acusa de forma imediata os erros do estudante a cada etapa de cálculo, de forma que ele apenas avança no desenvolvimento da questão após corrigir eventuais erros no passo atual. No campo instruções, o estudante consegue descobrir como o erro cometido.

Portanto, o software elaborado auxiliou de forma significativa o estudante no processo de interpretação dos resultados obtidos em ensaios de compactação, adensamento e resistência ao cisalhamento dos solos. Pretende-se expandir a aplicação dessa ferramenta para novos ensaios laboratoriais abordados no ensino da engenharia geotécnica. Este trabalho propõe uma forma eficiente de se incorporar inovações virtuais ao método tradicional de ensino-aprendizagem, contribuindo para a formação de melhores profissionais da engenharia.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3080: Standard Test Method for Direct Shear Test of Soils Under Consolidated Drained Conditions. West Conshohocken, 2011. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC 17000: Avaliação de conformidade – Vocabulário e princípios gerais. Rio de Janeiro, 2005. 18 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7182: Solo - Ensaio de compactação. Rio de Janeiro, 1986. Versão Corrigida: 1988. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12007: Solo - Ensaio de adensamento unidimensional - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1990. 15 p.

BARBOSA, P. S. A. et al. Aplicações do cabri géomètre na engenharia civil: construindo taludes virtuais. Anais: III Congresso Iberoamericano de Cabri. Bogotá: IberoCabri, 2006.

DAS, B. M. Fundamentos de engenharia geotécnica. Tradução All Tasks da 6ª Edição norte-americana. São Paulo: Thomson Learning, 2007. 562 p.

DUTRA, C. M. et al. Recurso digital interativo para mediação do ensino e aprendizagem sobre tensão efetiva no solo. Anais: XXXIX Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Blumenau: FURB, 2011.


MARETO, R.; et al. Implementação do ensaio virtual de permeabilidade. Anais: XXXVII Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Recife: POLI/UPE, 2009.

NALON, G. H. et al. O uso do geogebra no ensino de mecânica dos solos. Anais: XL Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Belém: UFPA, 2012.

NALON, G. H. et al. Implementação de um software educacional interativo sobre índices físicos dos solos. Anais: XLI Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Gramado: UFRGS, 2013.

NASCIMENTO, W. D. et al. Desenvolvimento de software interativo para apoiar o ensino do movimento de água nos solos. Anais: XXXVI Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. São Paulo: EPUSP, 2008.

NASCIMENTO, W. D. et al. Desenvolvimento de um software educacional para determinar os limites de consistência de um solo. Anais: XXXVII Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Recife: POLI/UPE, 2009.



NASCIMENTO, W. D. et al. Um estudo sobre fluxo de água em permeâmetros virtuais. Anais: V Congresso Iberoamericano de Cabri. Querétaro: IberoCabri, 2010a.

NASCIMENTO, W. D. et al. Relato de uma experiência interinstitucional com um software educacional. Anais: XXXVIII – Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia. Fortaleza: UFC, 2010b.

PINTO, C. de S. Curso básico de mecânica dos solos. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2011. 367 p.

SILVA, H. P. et al. Desenvolvimento de ferramentas interativas para apoiar o ensino de permeabilidade dos solos. Anais: XVII SIC/VII SIMPÓS/V SEU/I SE. Viçosa: UFV, 2007.

# CAPÍTULO 9

## APLICAÇÃO DE CONCEITOS MATEMÁTICOS PARA A COMPREENSÃO DE FENÔMENOS QUÍMICOS

José Sebastião Cidreira Vieira, Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Docente de Processos Químicos, IFMA

Makson Rangel de Melo Rodrigues, Técnico de Laboratório de Química, IFMA Campus Zé Doca, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA

Antonio José de Sousa Silva, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA Campus Zé Doca, Professor Titular do Instituto de Educação Básica Betel

Hugo da Costa Reis, Acadêmico de Licenciatura em Química, IFMA

Efraim Costa Pereira, Técnico em Química, Universidade Federal do Maranhão

Davina Camelo Chaves, Doutora em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Docente IFMA

Maria de Lourdes Silva Lima, Pedagoga, IFMA


### RESUMO

A interação entre a Química e a Matemática é de suma importância na formação do educando. O ensino da Química é constituído por uma série de fatores que influenciam no seu desenrolar sendo que a teoria e a prática estão intimamente entrelaçadas. As atividades experimentais no cotidiano do acadêmico de Química ajudam a esclarecer os princípios teóricos e propiciam sua compreensão, estimulam a observação e o registro de dados, desenvolvem habilidades manipulativas e motivam o interesse pela disciplina. O acadêmico de Química, alimentado previamente de conhecimentos teóricos, parte em busca da confirmação de tais conhecimentos, a nível experimental, em laboratórios didáticos. No decurso de suas atividades experimentais, origina dados numéricos e recorre à Matemática para estabelecer uma relação de práxis, visando à construção de conhecimentos de forma crítica e construtiva. Este trabalho teve por objetivo mostrar a importância da Matemática e sua articulação na construção e reconstrução de conhecimentos químicos ao longo de aulas teórico-práticas. Dados numéricos resultantes de atividades experimentais foram coletados nos Laboratórios Químicos Didáticos do IFMA-Campus Zé Doca, para alimentarem planilhas e determinarem o perfil oleoquímico de óleos vegetais, visando à produção de biocombustíveis. Os resultados revelados ao longo da caracterização Físico-Química dos óleos vegetais estudados apontaram a influência dos conceitos matemáticos para a compreensão dos fenômenos químicos. Este fato demonstra o quanto a Química necessita dos conceitos matemáticos, pois sem eles seria difícil pra o analista químico chegar a resultados exatos. Portanto, pode-se afirmar a relação de dependência de conceitos químicos em relação à matemática, para que se possa conhecer o perfil de uma matéria-prima e dessa forma adequá-la para produção de um produto final, o qual se destina com valores exatos e aproximados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Interdisciplinaridade. Contextualização. Interpretação de dados.

### 1 INTRODUÇÃO

O atual contexto educacional requer um ensino de Química que desenvolva competências e habilidades diferenciadas, visando, principalmente, ao exercício da cidadania.



Atividades interdisciplinares vêm se apresentando eficazes no ensino de Química, quando empregadas como estratégias que possibilitam aprendizagem significativa por parte dos alunos, pois integram de forma contextualizada vários saberes de diferentes áreas de conhecimento, como a Química e a Matemática (SILVA et al., 2011).

O aprendizado da Química é de fundamental importância para o desenvolvimento da capacidade de observar fenômenos, raciocinar, redigir claramente, experimentar, impor argumentos convincentes para explicar as transformações químicas do dia a dia, quando o processo de aprendizagem permite ao discente (sujeito) tomar decisões eficazes na qualidade de cidadão (CLEMENTINA, 2011; BRASIL, 2000).


A disciplina ministrada no Ensino Médio sob a denominação de Química, também é ensinada no Ensino Fundamental, mas recebe outras denominações: Ciências, Física e Biologia respectivamente. Para os discentes notoriamente, surgem as dificuldades para assimilar o conteúdo de tais disciplinas. Segundo Schenetler (2004), tais dificuldades são do grau de abstração de seus conteúdos. O processo ensino-aprendizagem somente ocorrerá se o discente mostrar-se interessado no assunto a ser ministrado. Uma forma de despertar o interesse do discente é relacionar o conteúdo com sua realidade, mostrando como determinado conteúdo pode se relacionar com sua vida, o porquê e para quê serve, efetivamente (CLEMENTINA, 2011).

A Química tem grande importância para a vida humana, pois está diretamente relacionada com o nosso cotidiano. As transformações químicas estão presentes nas funções vitais do corpo humano, na água, nos alimentos, nos meios de transportes, nos medicamentos e numa infinidade de fatores que influenciam na vida dos seres vivos. Entretanto, a Química muitas das vezes não atrai a atenção dos alunos no ambiente escolar (SILVA, 2013; HENRIQUE, 2004).

Uma ligação interdisciplinar entre a Química e a Matemática constitui-se numa forma eficaz de aprender a apreender e dá sentido aos diversos conteúdos ministrados em Química. Cabe a quem ensina, o papel de orientar e a quem aprende, ser o sujeito ativo no processo ensino-aprendizagem (BEJANARO e SANTOS, 2010). A Matemática desempenha um relevante papel em nossas vidas, uma vez que nos permite desenrolar situações problemáticas do cotidiano, tem aplicações na sociedade, interfere na formação de capacidades intelectuais, na estrutura do pensamento e na construção do raciocínio dedutivo (HENRIQUE, 2004).

Assim, ver-se que a Matemática é amplamente utilizada em Química. Pois nesta disciplina, a compreensão de conceitos depende, ainda que parcialmente, de cálculos





matemáticos. Portanto, de acordo com Walvy (2008), os conceitos matemáticos são a base para resolução de uma variedade de problemas teórico-experimentais em Química.

Os principais conteúdos matemáticos empregados nas aulas de Química sejam de origem teórica, ou sejam de origem experimental são: razão e proporção, regra de três, equação do 1º grau, potenciação, porcentagem e números decimais. Também a estatística simples é um ramo da Matemática importantíssimo na Química, pois em escala laboratorial há uma gama de conceitos estatísticos, como a média aritmética, porcentagem e o desvio padrão. Tais cálculos são importantes para medir o grau de precisão e a exatidão de experimentos laboratoriais (BARBOZA, 2016).

A Matemática tem um valor formativo que contribui com a estrutura do pensamento e com o raciocínio dedutivo. Ela é uma ferramenta que serve para a vida cotidiana e para as tarefas específicas em quase todas as atividades humanas (BRASIL, 2002).


Neste trabalho abordar-se-á a influência dos conceitos matemáticos nas atividades experimentais inerentes à formação do acadêmico de Licenciatura em Química.

No decurso de suas atividades cotidianas nos laboratórios químicos didáticos, o acadêmico de Química, ao executar uma rota reacional visando ao conhecimento do perfil de determinado material, acaba gerando um resultado numérico, que por si só não lhe permite inferir a qualidade ou quantidade dos componentes contidos no material em estudo. Para tal, é necessário deduzir uma equação Matemática que contemple a rota reacional e, a partir daí, gerar dados fidedignos que caracterizem o material estudado. Nesse sentido, justifica-se a realização deste trabalho, por entender-se que a Química sendo uma Ciência totalmente experimental não pode ser compreendida quando ocorre a dissociação da dicotomia teórico-prática.

A interpretação lógica e criativa dos resultados experimentais tem sido um dos pilares do conhecimento científico e tecnológico e a contextualização dos conceitos dos ramos da Química dentro da linguagem matemática proporciona o estreitamento da relação interdisciplinar para entendimento significativo de ambos os conhecimentos (SILVA et al., 2011). Dessa forma, surgiu a seguinte situação problema, norteadora desta pesquisa: existe uma dependência dos conceitos da Química em relação à Matemática para medir o grau de precisão e exatidão dos experimentos realizados pelos acadêmicos de Química ao longo de sua formação?

Diante desta problemática levantaram-se as seguintes hipóteses:

a) A falta de conhecimentos básicos dos conceitos de Matemática dificulta a interpretação dos fenômenos químicos;

- 
- b) Com um domínio razoável de Matemática o acadêmico de Química enfrenta menos dificuldades para lidar com teorias e conceitos químicos;
- c) Os conceitos de Matemática são a base para a resolução de problemas teóricos e experimentais em Química.

Sendo assim, a presente pesquisa teve como objetivo geral compreender o emprego da Matemática e sua articulação na construção e reconstrução de conhecimentos químicos no decorrer das aulas teórico-práticas. De forma específica pretendeu-se utilizar a Matemática como ferramenta para quantificar e interpretar fenômenos químicos, favorecer a construção de conhecimentos químicos através de problemáticas desafiadoras com auxílio da Matemática e reconhecer as aplicações conceituais da Matemática contextualizada com os diferentes conceitos da Química.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 COLETA DE DADOS**

Com a finalidade de criar mecanismos que contribuam com a interpretação de resultados obtidos por analistas químicos ao longo de suas atividades experimentais e que permitam estes quantificá-los e ter uma visão mais aguçada e conclusiva a respeito do que se propõe executar, no decurso deste trabalho foram coletados dados numéricos, nos Laboratórios Químicos Didáticos, obtidos pelos acadêmicos de Licenciatura em Química do IFMA-Campus Zé Doca, relacionados à determinação de alguns parâmetros de controle de qualidade, tais como, Índice de Acidez (IA), Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL), Teor de Umidade (%H<sub>2</sub>O), densidade (d), Índice de saponificação (Is). Os dados numéricos foram coletados no decorrer das disciplinas Análise Instrumental, Química Geral Experimental e Operações Unitárias e serviram para alimentar planilhas que facilitaram a interpretação dos dados obtidos.

Os dados numéricos selecionados se tornaram informações de alta relevância, resultantes das atividades cotidianas dos acadêmicos de Química, no decorrer de sua formação profissional. Entretanto, tais dados, por si só, não permitem que os acadêmicos tenham de imediato, respostas conclusivas acerca de suas atividades experimentais. Por isso, faz-se necessária a interdisciplinaridade, conjuntamente com o auxílio da Matemática, através da dedução de equações Matemáticas que são alimentadas pelos dados numéricos obtidos e, dessa forma, contribuam com a interpretação real e significativa dos parâmetros de qualidade em análise.

Os dados coletados alimentaram planilhas elaboradas a partir do programa Microsoft Excel, versão 2010. Para cada parâmetro de qualidade foi criada uma planilha envolvendo a determinação das médias e desvio-padrão, que permitiram aos acadêmicos de Licenciatura em Química interpretar os resultados estatísticos obtidos e compará-los com as especificações vigentes, além disso, permitiram verificar a eficácia do analista em termos de exatidão, precisão e automaticamente seu conhecimento na construção de saberes, valores esses, de fundamental importância na formação acadêmica dos licenciandos.

## 2.2 ALIMENTAÇÃO DAS PLANILHAS

As principais técnicas de qualificação e quantificação do perfil dos materiais estudados neste trabalho foram titulação e secagem, para determinação dos parâmetros de qualidade: Índice de Acidez (IA), Teor de Ácidos Graxos Livres (AGL), Índice de saponificação (Is), densidade (d) e Teor de Umidade (% H<sub>2</sub>O) relacionada à amostra de óleo vegetal, para obtenção de biodiesel. No decorrer da investigação do perfil oleoquímico dos óleos vegetais realizados pelos acadêmicos de Química Licenciatura do IFMA Campus Zé Doca, foram coletados óleos vegetais de gongo na sua forma *in natura* e na sua forma tratada (esterificada). Tais resultados foram obtidos a partir dos ensaios realizados. Os referidos dados serviram para alimentar as planilhas supracitadas. Nesta etapa, pretendeu-se destacar a importância da utilização de fórmulas Matemáticas desenvolvidas especificamente para cada tipo de ensaio realizada visando a permitir ao acadêmico de Químico interpretar os resultados obtidos comparando-os com a legislação vigente e, dessa forma, conhecer a qualidade do material estudado e sua possível aplicação para a fabricação de biocombustíveis (VIEIRA et al.,2017).

No decurso dos ensaios experimentais para determinação do IA e AGL, o analista, de imediato, obtém um valor numérico correspondente ao volume gasto de solução de NaOH, de concentração 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, necessário para neutralizar determinada massa da amostra em estudo. No entanto, é necessário que o acadêmico de Licenciatura em Química lance mão das Equações A e B, com as seguintes fórmulas:

$$IA = \frac{V_{gasto} \cdot [NaOH] \cdot f_c \cdot 56,1}{P_{amostra}} \quad \text{Eq. (A)}$$

e

$$AGL = \frac{V_{gasto} \cdot [NaOH] \cdot f_c \cdot 28,2}{P_{amostra}} \quad \text{Eq. (B)}$$

Dessa forma, as Tabelas foram alimentadas de acordo com os resultados obtidos ao longo das análises laboratoriais com intuito de fornecer informações precisas a respeito da qualidade do material analisado.

A determinação do Teor de Umidade consiste na diferença entre a massa da amostra considerada úmida ( $A_{úmida}$ ) e a massa da amostra seca ( $A_{seca}$ ) após ser submetida à secagem em estufa, por um período de 3 horas, a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . O percentual de água contido nas amostras é determinado pela Equação C expressa a seguir:

$$\%H_2O = \frac{AU - AS}{AU} \times 100\% \quad \text{Eq. (C)}$$

A densidade é a razão entre a massa da amostra e o seu volume. Esse parâmetro de qualidade exerce forte influência na investigação qualitativa de matérias-primas oleosa. A densidade é o indicativo das interações intermoleculares (ligações simples e duplas) existentes nas matérias-primas, quanto mais forte forem as interações intermoleculares (ligação simples), maior será a densidade. Por outro lado, quanto maior o número de insaturações (ligações duplas) menor será sua densidade. Esse parâmetro exerce forte influência nas propriedades do biocombustível e no desempenho dos motores a diesel. A densidade foi determinada pela seguinte equação D:

$$D = \frac{PA}{V_{Pic}} \quad \text{Eq. (D)}$$

O Índice de saponificação ( $I_s$ ) é um parâmetro de qualidade indicativo da quantidade de base (geralmente, NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos contidos na matéria-prima. O Índice de saponificação foi determinado pela equação E:

$$I_s = \frac{(V_B - V_A) \times f_C \times 56,1}{PA} = mgKOH / g_{amostra} \quad \text{Eq. (E)}$$

Após alimentarem-se as planilhas com os resultados numéricos revelados durante as atividades experimentais e realizar-se o tratamento estatístico através da média aritmética e desvio padrão é necessário que sejam comparados os resultados finais com as legislações específicas que avaliam se a qualidade da matéria-prima estudada atende ao fim a que se destina. Nesse caso específico pretende-se avaliar se o perfil oleoquímico da matéria-prima estudada (óleo vegetal) está propício para produção de biodiesel. Neste trabalho, pretende-se

destacar a influência da Matemática como coadjuvante da Química, para facilitar a atuação do profissional da Química em suas atividades laboratoriais.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o valor médio obtido para o Índice de Acidez e para o teor de ácidos Graxos Livres do óleo extraído do gongo (*Pachymerus nucleorum*).

Tabela 1- Índice de Acidez e Teor de Ácidos

Amostras	Valores obtidos durante os ensaios						IA mg KOH/g	AGL %A.O
	V <sub>gasto</sub> (mL)	Conc. NaOH (Mol. L <sup>-1</sup> )	F <sub>correção</sub>	Eq.g KOH	Eq.g A.O	P <sub>amostras</sub>		
AM1	0,2	0,1	0,98	56,1	28,2	1,0205	1,08	0,54
AM2	0,2					1,0195	1,08	0,54
AM3	0,2					1,0264	1,07	0,54
Média							1,08	0,54
Desvio Padrão							± 0,00	± 0,00

Fonte: Castro (2019).

Nela, observa-se um valor médio de 1,08 mg/KOH/g da amostra e desvio padrão ± 0,00 indicando que esses resultados, à luz da estatística, foram exatos e precisos. No tocante à Química pode-se inferir que o óleo refinado extraído do gongo está propício para a produção de biodiesel. De modo análogo, o teor de AGL revelado para o óleo de gongo encontra-se dentro da especificação para produção de biodiesel, conforme é mostrada na referida Tabela.

A Tabela 2 destaca os valores médios obtidos durante os ensaios para determinação do teor de umidade contido nas amostras do óleo de gongo purificado.

Amostras	Peso (g)				%H <sub>2</sub> O
	P <sub>cap</sub>	A <sub>u</sub>	P <sub>cap</sub> + A <sub>s</sub>	A <sub>s</sub>	
AM1	35,4980	1,0107	36,505	1,0068	0,4
AM2	39,1962	1,0333	4,22	1,0234	0,4
AM3	39,2062	1,1816	40,383	1,1765	0,4
Média					0,4
Desvio Padrão					± 0,00

Tabela 2 – Teor de umidade do óleo de Gongo purificado

Fonte: Castro (2019).

A literatura de (Vieira, 2017; Meloni et al, 2011; Melero et al, 2006; Lima, 2013) requer que um óleo ideal para produção de biodiesel seja isento de água ou contenha, no máximo, 0,25%. Isso porque a água hidrolisa os catalisadores durante as reações químicas, formando sabão e diminui o rendimento do biodiesel.



Na Tabela 9 observa-se que o valor médio do teor de água contido nas amostras do óleo analisado foi de 0,4% ( $\pm 0,00$ ). Matematicamente, observa-se que os resultados obtidos estão condizentes, exatos e precisos. Quanto à perspectiva da Química, nota-se que a matéria-prima estudada necessita de um tratamento de desumidificação eficiente para adequá-lo à obtenção de biodiesel.

Com o auxílio da Matemática, tornou-se possível adequar os dados coletados ao longo das rotas reacionais, realizadas nos laboratórios químicos didáticos e a partir desses dados, confrontar-se com as especificações, para confirmar a viabilidade ou não da matéria-prima para obtenção de biocombustível.


Os resultados numéricos iniciais gerados das experimentações não permitiram que o analista químico (acadêmico) tivesse uma visão ampla do perfil qualitativo da matéria-prima em estudo. Para tal seria necessário contextualizar tais resultados com dados matemáticos (dedução de fórmulas) e dessa forma chegar às condições de interpretar, comparar e concluir se a matéria-prima atende às especificações para o que se destina. Neste sentido, é notório a importância da Matemática, para a tomada de decisões eficazes do acadêmico de Química, além disso, fica claro a dependência do químico em relação à Matemática, no exercício de sua formação acadêmica. Ao utilizar fórmulas matemáticas o acadêmico ainda constrói saberes e competências para lidar com média ponderada, aritmética, média e desvio-padrão que lhe permite inferir a ocorrência de exatidão e precisão no decorrer de suas experiências laboratoriais.

O conhecimento matemático é de fundamental importância para todos os ramos do saber, quer seja pela sua aplicação político-sócio-econômica, quer seja por sua capacidade de formar cidadãos críticos, conscientes de seus direitos e deveres, no contexto da sociedade em que vive.

#### 4 CONCLUSÃO

No decurso deste trabalho, os resultados obtidos nos laboratórios didáticos de Química do IFMA-Campus Zé Doca, apontaram para a forte influência da Matemática como ferramenta para desmistificar o perfil quantitativo de materiais oleaginosos nos Laboratórios Químicos Didáticos. Diante do exposto, pode-se inferir que:

Os resultados obtidos e discutidos são capazes de demonstrar que a Matemática exerce relevante importância nos resultados laboratoriais que são catalogados pelo acadêmico de Química, a partir de uma rota reacional. É possível perceber a dependência do acadêmico em



relação à Matemática, quando está em plena atividade experimental, pois os resultados iniciais exigem a utilização da Matemática, como ferramenta para a determinação dos parâmetros de qualidade dos materiais em estudo. A Matemática relaciona-se diretamente com o dia a dia do acadêmico e também está presente nas atividades experimentais, além disso, pode e deve ser utilizada como ferramenta no processo de construção de conhecimentos.

As atividades experimentais quando realizadas de forma contextualizada e interdisciplinar da Química em relação à Matemática, são extremamente importantes, uma vez que ajudam a conhecer o perfil dos materiais em estudo, a interpretar dados e ampliar a capacidade do acadêmico, no que tange à quantificação e qualificação dos materiais estudados.

Os resultados revelados ao longo da caracterização físico-química dos óleos vegetais estudados apontam a importância da interdisciplinaridade entre a Química e a Matemática. Nesse sentido, foi possível inferir que pela perspectiva da Matemática, a interpretação dos dados apresentou-se de forma eficaz, uma vez que os cálculos foram realizados com precisão e exatidão. No entanto, no domínio aos olhos da Química às vezes esses dados não atenderam às especificações vigentes, que caracterizam um óleo propício para a produção de biocombustível. Essa situação demonstrou quanto um resultado na Química, depende da aplicação do domínio da Matemática para que um analista químico consiga chegar a resultados mais exatos.

Portanto, é notória a relação de dependência entre a área de conhecimento de domínio do analista químico e a Matemática, para que possa conhecer o perfil de uma matéria-prima, de forma, adequá-la ou produto final, ao qual se destina, com valores ou muito aproximados.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem pelo apoio concedido pelo IFMA-Campus Zé Doca e pelo Grupo de Pesquisas em Análises Químicas Sustentáveis (GPAQS) para a realização deste trabalho.

## **REFERÊNCIAS**

AMORIM, António et al. **A Matemática ao Serviço da Ciência**. Universidade do Porto, Portugal, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Resolução nº 482 de 23 de Set. de 1999.

A importância da Química. Disponível em: [www.portal.da.educacao.com.br](http://www.portal.da.educacao.com.br). Acesso em: 24 de Jun. de 2019.

BARBOZA, A.K.A. (INTER) relação da matemática e a química: uma visão pontual de alunos do 1º ano do ensino médio. TCC (Especialização no ensino de ciências e matemática) – Universidade Federal da Integração Latino – Americana. 35 f. Foz do IGUAÇU (PR), 2016.

BEJANARO, Junior; Santos, **A interdisciplinaridade no ensino de química**. UFBA, Bahia, 2010.

BRASIL. **Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs)**. Ensino Médio e Tecnológico. Brasília: MEC/SEMT, 2000.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal. Disponível em: [www.agencia.cnpta.embrap.br](http://www.agencia.cnpta.embrap.br). 2004 acesso em 10/05/2019.

BARBOZA, A. K. A. **A (INTER) RELAÇÃO DA MATEMÁTICA E A QUÍMICA: UMA VISÃO PONTUAL DE ALUNOS DO 1º ANO DO ENSINO MÉDIO**. Foz do Iguaçu, 2016. 35f. Trabalho de Conclusão do Curso de Especialização em ensino de ciências e matemática para séries finais. Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2016.

CLEMENTINA, Carla Marli. **A importância do ensino da química no cotidiano dos alunos do Colégio Estadual São Carlos do Ivaí de São Carlos do Ivaí-PR**. Paraná, 2011.

CARDOSO, Kelly Karina et al. **Interdisciplinaridade no Ensino de Química: Uma Proposta de Ação Integrada Envolvendo Estudos sobre Alimentos**. 2015.

CASTRO, W.S. **Extração e preparação do óleo de gongo (*Pachymerus nucleorum*) para obtenção de biodiesel por rota metilica**. Zé Doca, 2019, 47f. Graduação (Licenciatura em Química) – Instituto Federal do Maranhão – Campus-Zé Doca, 2017.

HENRIQUE, T.M. **A importância do ensino da matemática para os alunos das séries iniciais do Ensino Fundamental**. Criciúma, 2004.

LIMA, A. L. **Síntese, caracterização e avaliação de monocatalizadores básicos heterogêneos para a produção de biodiesel**. Rio de Janeiro (RJ), 2013, 98f. Dissertação (mestrado)- Programa de Pós-Graduação em química do Instituto em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

MELERO, J. A.; GRIENKEN, R.; MORALES, G. Advances in the and catalysis application of organosulfonic functionalized mesostructured materials. **Chemical Reviews**, v.106, NR.9, p.3790-3812, 2006.


MELONI, D. R et al. Transesterification of soybean oil on guanidine basefunctionalized SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.102, p.505-514,2011.

QUEIROZ, André Flávio Lira. **A importância da MATEMÁTICA no aprendizado de BIOLOGIA e QUÍMICA**. Construir Notícias, 2018. Disponível em: <http://www.construirnoticias.com.br/a-importancia-da-matematica-no-aprendizado-de-biologia-e-quimica/>. Acesso em: 17 Jul. 2018.

SANTOS, Camila Messias Barbosa et al. **PBID matemática, física e química: uma parceria entre Alunos e professores**. [recurso eletrônico] - Vitória da Conquista: Edições: Uesb, 2017.

SCHNETZLER, R.P. **A pesquisa no ensino da química e a importância da química nova na escola**. Artigo, revista: química nova na escola, nº 20, 2004.

SILVA, Carlos Roberto Santos et al., **Estratégias interdisciplinares para aprendizagem significativa da química e da matemática**. In: 51º CBQ, 2011. São Luís – MA.



SAVIANI, D. **Trabalho e educação: fundamentos ontológicos e históricos**. Revista Brasileira de Educação Pública, Cuiabá, 2007.

VIEIRA, J.S.C. **Síntese de catalisadores heterogêneos ácidos e básicos para a produção de biodiesel**. Rio de Janeiro, 2017, 144f. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

WALVY, O.W.C. **Interação entre a matemática e a química**. Centro Federal de Educação Tecnológica de química de Nilópolis, Rio de Janeiro, 2004.

WALVY, O.W.C. **Construindo saber docente Interdisciplinar: a termo gravimetria em um laboratório didático**. Tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

WASTOWSKI, A. D. Química Analítica. Santo Amaro (RS). Universidade Federal de Santo Amaro, 248p, 2009.

# CAPÍTULO 10

## PROPOSTAS METODOLÓGICAS PARA O ENSINO DE QUÍMICA

José Sebastião Cidreira Vieira, Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Docente de Processos Químicos, IFMA

Makson Rangel de Melo Rodrigues, Técnico de Laboratório de Química, IFMA, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA

Flávio Menezes da Silva, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA

Hugo da Costa Reis, Acadêmico de Licenciatura em Química, IFMA

Efraim Costa Pereira, Técnico em Química, Universidade Federal do Maranhão

Davina Camelo Chaves, Doutora em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Docente IFMA

Maria de Lourdes Silva Lima, Pedagoga, IFMA

### RESUMO


Bebidas carbonatadas contêm gás carbônico em sua composição química. O  $\text{CO}_2$  ao reagir com a água origina o ácido carbônico e provoca efeito borbulhante em contato com o ar. A dissolução do  $\text{CO}_2$  depende da pressão exercida no líquido onde estiver contido. Este trabalho teve como objetivos extrair o  $\text{CO}_2$  contido em bebidas carbonatadas e determinar o volume parcial, a massa e a densidade do  $\text{CO}_2$  capturado com auxílio da equação de Clapeyron. O volume médio de  $\text{CO}_2$  estimado para as amostras de água mineral (0,53 L) foi praticamente igual ao volume das amostras iniciais (0,5 L). Para as amostras de refrigerante (1,1 L) e de cerveja (1,1 L) o volume de  $\text{CO}_2$  dissolvido praticamente dobrou em relação aos volumes das amostras iniciais (0,6 L). Pelo método gráfico, o coeficiente angular da reta, que corresponde à densidade do  $\text{CO}_2$  revelou os seguintes valores médios:  $0,95 \text{ g. L}^{-1}$  para a água mineral,  $0,6 \text{ g. L}^{-1}$  para o refrigerante e  $1,1 \text{ g. L}^{-1}$  para a cerveja. A proposta experimental permite aos docentes estimularem os discentes na contextualização de práticas envolvendo o estudo dos gases e na aplicação de diferentes metodologias para solucionar problemas do seu cotidiano.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carbonatadas. Captura. Contextualização. Gases perfeitos.

### 1 INTRODUÇÃO

O consumo de bebidas gaseificadas aumentou significativamente nas últimas décadas (CAVAGIS, PEREIRA, OLIVEIRA, 2014). Bebidas carbonatadas são caracterizadas por possuírem gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) em sua composição causando um efeito borbulhante quando em contato com o ar. Esse processo acontece por meio de uma reação química do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dando origem ao ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que é uma substância fraca que se decompõem facilmente (LIMA, MENDES, 2013; FAMEX, 2019).

A dissolução de um gás em água é regida pela Lei de Henry. Essa Lei diz que a solubilidade de um gás em um líquido depende da pressão do gás exercida sobre o líquido, isto



é, quanto maior a pressão que o gás exerce no líquido, maior será o número das colisões de suas moléculas e isso faz com que o gás penetre no líquido (RENDELUCC, 2019).


Quando uma garrafa contendo bebida carbonatada é aberta, ocorre a liberação de  $\text{CO}_2$  na atmosfera formando bolhas dentro da garrafa. Conforme Néry (2013, p. 59), “A razão pela qual se usa dióxido de carbono, e não outro gás prende-se com o fato de este ter uma solubilidade em água dezenas vezes superior à maioria dos gases.” Esse gás utilizado nas bebidas gaseificadas devido sua maior capacidade de solubilizar-se em relação a outros gases. Assim, a solubilidade do gás carbônico líquido diminui quando a temperatura aumenta a pressão manométrica média de gás nas bebidas gaseificadas em torno de  $4^\circ\text{C}$  é cerca de 1,2 atm e a  $20^\circ\text{C}$  é cerca de 2,5 atm (SILVEIRA, 2017).

No tocante ao ensino de Química, a temática captura de  $\text{CO}_2$  em bebidas carbonatadas foi idealizada visando capacitar acadêmicos de Química e áreas correlatas para a construção de conhecimentos científicos através da experimentação. Sendo assim, a referida temática que serviu de proposta metodológica, e inseriu-se neste contexto como elo para uma abordagem interdisciplinar do assunto.

A Química é uma ciência experimental e poucos estudantes no início do curso conseguem ter uma boa compreensão dessa ciência a partir de leituras textuais ou simplesmente de aulas expositivas. Alguns pontos dessa ciência são realmente complexos. Entretanto, muitos fenômenos aparentemente complexos podem ser reproduzidos e racionalizados a partir de materiais alternativos. As atividades experimentais têm várias vantagens em relação às aulas expositivas e demonstrativas, além de permitir uma maior motivação dos estudantes desenvolve uma série de habilidades tanto objetivas, tais como, pesagem, mensuração de volume, manuseio de materiais e controle de temperatura, além das habilidades subjetivas como descrição de um sistema, anotações de resultados, discussão em grupos etc (MIRANDA, *et al.*, 2010;).

A Lei de Diretrizes e Bases da Educação, Lei n. 9394/96, no seu artigo 35, inciso IV relata que a compreensão dos fundamentos científico-tecnológicos dos processos produtivos deve estar intimamente ligada ao binômio teórico-prático, no ensino de cada disciplina do Ensino Médio. Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) alertam para a importância da experimentação no Ensino Médio como função pedagógica e a necessidade de o docente apresentar aos discentes fatos concretos, observáveis e mensuráveis, pois os conceitos que os alunos trazem para sala de aula provêm de sua leitura do mundo macroscópico. Dessa forma as relações quantitativas de massa, energia e tempo que existem nas transformações químicas não





fogem a essa visão macroscópica do alunado. Tal entendimento pode ser o ponto de partida para o desenvolvimento de habilidades alusivas ao reconhecimento de tendências e relações a partir de dados experimentais, de raciocínio proporcional, bem como leitura e construção de tabelas e gráficos (ANDRADE, 2010; SANTOS, 2011).

A Química é uma ciência que está no centro de várias outras atividades científicas. Ela faz parte da estrutura curricular de diversos cursos quer seja de formação educacional, quer seja Técnico-Profissionalizante, superior voltado para a indústria, Bacharelado ou Licenciado.

A disciplina Química é constituída de vários ramos, tais como Geral, Físico-química e Orgânica. Ela atende a diversos cursos e, conseqüentemente, deve ser vista como formadora para as atividades laboratoriais, sobretudo para as técnicas analíticas tradicionais de volumetria e gravimetria.

## **2 METODOLOGIA**

Inicialmente, realizou-se uma pesquisa de campo com o corpo gerencial dos principais estabelecimentos comerciais (supermercados, mercearias, restaurantes e churrascarias) com objetivo de identificarem-se as bebidas carbonatadas mais preferidas pelos usuários zedoquenses e partir daí realizou-se um plano de coleta das amostras analisadas no decurso deste trabalho.

Mensalmente, ao longo de quatro meses em semanas alternadas realizou-se a coleta de amostras com 500 mL de água mineral com gás, amostras de refrigerante tipo cola e cerveja com capacidade de 600 mL cada. Por uma questão de comodidade e ética as marcas das referidas bebidas foram codificadas da seguinte forma: AMG, para água mineral com gás, RFG, para refrigerante tipo cola CERV para cerveja.

As amostras de diferentes lotes foram coletadas em diferentes estabelecimentos comerciais e transportadas para o Laboratório de Química do IFMA – Campus Zé Doca, onde foram mantidas sob refrigeração a 10° C até o início da marcha reacional para concretização dos objetivos propostos neste trabalho.

### **2.1 EXTRAÇÃO DO CO<sub>2</sub>**

A quantidade de gás carbônico contido nas bebidas carbonatadas foi medida com auxílio da equação de Clapeyron. A desvantagem desta etapa metodológica residiu na susceptibilidade de erros experimentais (quase impossível de não ocorrer) em função das condições

operacionais. Ao se visar a minimização de erros sistemáticos, realizou-se a seguinte rota experimental para a captura do  $\text{CO}_2$ :

Balas de Mentos trituradas previamente (para melhorar a superfície de contato) para tornar a reação mais efetiva, foram adicionadas a um balão de aniversário. Em seguida, o balão foi fixado na boca do recipiente onde estava contida a bebida carbonada.

O balão de aniversário foi erguido na sua extremidade de modo que as balas mentos caíssem lentamente no recipiente. Nesse momento, as mesmas quebraram o equilíbrio químico entre o  $\text{CO}_2$  e a água contidos na bebida. À medida que a reação aconteceu o  $\text{CO}_2$  liberado foi capturado no balão de aniversário. O balão automaticamente inflou e quando a liberação de  $\text{CO}_2$  cessou, o balão foi retirado da boca do recipiente, foi dado um nó na extremidade do balão para que o  $\text{CO}_2$  não escapasse conforme ilustra a Figura abaixo:

Figura 1. Momento de captura do  $\text{CO}_2$  contido em bebida carbonatada



Fonte: Próprio autor, 2021.

#### 4.2. ESTIMATIVA DO VOLUME PARCIAL DE $\text{CO}_2$

Inicialmente, colocou-se água dentro de um balde de capacidade de 5L. Em seguida, o referido balde foi inserido em uma bacia, que serviu para quantificar o  $\text{CO}_2$  capturado da bebida carbonatada. Em função da propriedade denominada impenetrabilidade e do fenômeno da impulsão de Arquimedes que não permitem que dois corpos ocupem o mesmo espaço ao mesmo tempo, parte da água do balde caiu na bacia. A água contida na bacia foi medida com auxílio da uma proveta com capacidade de 1000 mL e correspondeu ao volume de  $\text{CO}_2$  capturado na bebida carbonada.

Através da equação geral dos gases perfeitos ou equação de Clapeyron foi determinada a quantidade de matéria (n), CO<sub>2</sub>, contido na bebida carbonada conforme mostra a equação química a seguir.

$$PV = nRT \quad \text{Eq. (A)}$$

Onde, P, é a pressão medida em atm, V, é o volume de CO<sub>2</sub>, n é a quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> contida (mol), R é a constante universal dos gases perfeitos (atm. L. mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) e T é a temperatura da água (K).

A temperatura (T) da água contida no balde foi medida com auxílio de um termômetro na escala Celsius (° C) e convertida para a escala Kelvin (K).

A pressão (P), do sistema em estudo foi determinada com auxílio da temperatura (T) e da Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Determinação da pressão a partir da temperatura do sistema

Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)	Pressão (atm)
20	17,5	0,0230
21	18,6	0,0244
22	19,8	0,0260
23	21,1	0,0277
24	22,4	0,0294
25	23,8	0,0313
26	25,2	0,0331
27	26,7	0,0351
28	28,4	0,0373
29	30,0	0,0394
30	31,8	0,0418

Fonte: Próprio autor (2021).

#### 4.3 ESTIMATIVA DA MASSA DE CO<sub>2</sub> CONTIDA NA BEBIDA CARBONATADA

A quantidade de matéria (n) é definida como sendo a razão entre a massa (m) e o peso molecular da substância em estudo (Mol). Considerando-se que o Mol do CO<sub>2</sub> é igual a 44g/Mol e a partir da determinação de n, calculou-se a massa de CO<sub>2</sub> com auxílio da seguinte equação.

$$n = \frac{m}{\text{Mol}} \quad \text{Eq. (B)}$$

No decurso deste trabalho foram analisadas 8 amostras de cada bebida carbonatada e fez um total de 24 amostras. Os resultados revelados foram tratados estatisticamente em termos de média aritmética e desvio-padrão pelo programa Microsoft Excel, versão 2010 e mostrados em forma de tabelas e gráficos.

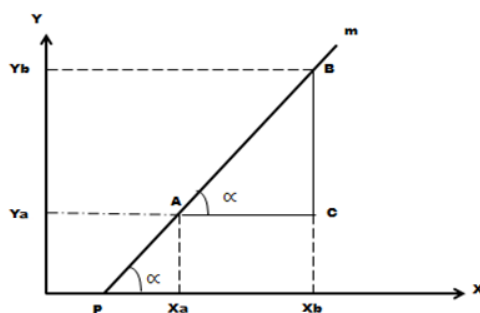
#### 4.4 PROPOSTAS PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA DO CO<sub>2</sub> CAPTURADO

Uma contribuição interessante relacionada ao estudo da Química consistiu na determinação da densidade absoluta do CO<sub>2</sub> capturado nas bebidas carbonatadas analisadas neste trabalho nas mesmas condições operacionais de temperatura (T) e pressão (P).

Inicialmente, construíram-se gráficos de massa versus volume, cujas inclinações ou declividades ou ainda, coeficientes angulares (m) das retas correspondem à densidade (D). Através de conhecimentos de conceitos matemáticos, uma reta no plano cartesiano permite determinar-se a inclinação do ângulo formado entre a reta e um ponto (M) no eixo das ordenadas.

O valor do coeficiente angular (m) de uma reta é a tangente de seu ângulo de inclinação (tg α). Na Figura 2, o ângulo α do triângulo BCA é igual à tg do ângulo de inclinação e consequentemente permitiu calcular a densidade do CO<sub>2</sub> contido nas amostras analisadas,

Figura 2. Representação da inclinação da reta m no plano cartesiano



Fonte: Próprio autor (2021).

A determinação da densidade do gás carbônico contido nas amostras de bebidas carbonatadas foi realizada através da equação a seguir.

$$m = \text{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_a - y_b}{x_a - x_b} = \text{Densidade}_{\text{CO}_2} \quad \text{Eq. (C)}$$

Por intermédio da equação de Clapeyron deduziu-se uma fórmula matemática que também permitiu a determinação da densidade do CO<sub>2</sub>. Os passos a seguir mostram a referida dedução:

Substituindo-se a Eq. (B) na Eq. (A) tem-se que:

$$\begin{aligned} \Rightarrow PV &= \frac{m}{\text{Mol}} RT \Rightarrow PV \cdot \text{Mol} = m \cdot R \cdot T \Rightarrow P \cdot \text{Mol} = \frac{m}{v} \cdot R \cdot T \\ \Rightarrow \frac{m}{v} &= P \cdot \frac{\text{Mol}}{R \cdot T} \quad \text{como, } d = \frac{m}{v} \\ \Rightarrow d &= P \cdot \frac{\text{Mol}}{RT} \end{aligned} \quad \text{Eq. (D)}$$

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 AÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO CO<sub>2</sub> CONTIDO NAS BEBIDAS CARBONATADAS

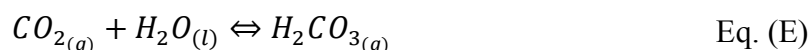
A Tabela 2 mostra os resultados médios estimados no decurso da captura de CO<sub>2</sub> contido nas bebidas carbonatadas analisadas. Tais resultados foram obtidos ao longo da etapa experimental em que se empregou a equação geral dos gases ideais, as teorias de volume parcial de Amagat, a dissolução de um gás ou Lei de Henry e o fenômeno do empuxo de Arquimedes.

**Tabela 2. Estimativa de parâmetros físico-químicos revelados para as bebidas carbonatadas.**

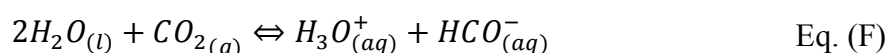
Bebidas Carbonatadas	Parâmetros físico-químicos					
	T (K)	P (atm)	V <sub>CO<sub>2</sub></sub> (L)	R (atm.Mol.L <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	n (mols)	CO <sub>2</sub> (g)
AMG	302,5 (± 0,75)	0,04057 (± 0,00)	0,563 (± 0,13)		0,01204247 (± 0,00)	0,53 (± 0,13)
RFG	302,8 (± 0,69)	0,04143 (± 0,00)	1,107 (± 48,18)	0,082 (± 0,00)	0,03977658 (± 0,00)	1,75 (± 0,08)
CERV	302,4 (± 0,55)	0,04036 (± 0,00)	1,101 (± 44,22)		0,0255366 (± 0,00)	1,12 (± 0,05)

Fonte: Próprio autor (2021)


O CO<sub>2</sub> injetado nas bebidas gaseificadas tem a função de manter suas propriedades organolépticas: sabor, cor e aroma. Ele reage com a água tornando o meio ácido, conforme ilustrado na equação a seguir:



Quando o recipiente que contem a bebida gaseificada é submetido à baixa temperatura (T) e à elevada pressão (P), o CO<sub>2</sub> torna-se mais solúvel em meio aquoso. Esta reação é mostrada através da equação química abaixo:



Na etapa experimental, que visou a captura de CO<sub>2</sub> em termos de volume parcial (V<sub>CO<sub>2</sub></sub>), observam-se na Tabela 2 uma perda significativa do gás em questão. Tais resultados podem ser confirmados com os altos desvios-padrão das amostras de RFG (±48,18) e CERV (±44,28) e pela necessidade de melhorarem-se as condições experimentais para obtenção de resultados



mais precisos e exatos. Entretanto, nas condições adversas em que a rota experimental foi realizada em função dos tempos de pandemia da Covid-19, acredita-se que mais importante que a exatidão dos resultados revelados neste trabalho são as reflexões em relação às variações quantitativas das amostras, a aplicação da equação geral dos gases ideais, o conhecimento dos volumes parciais, do comportamento químico do CO<sub>2</sub> no cotidiano antropológico e as consequências do consumo exagerado das bebidas carbonatadas na saúde dos consumidores.

Neste sentido, a quarta e a sétima coluna da Tabela 2 fazem alusão aos volumes parciais médios (V<sub>CO<sub>2</sub></sub>, L) e às massas (CO<sub>2</sub>, g) obtidos para as bebidas gaseificadas analisadas. O volume médio estimado de CO<sub>2</sub> dissolvido nas amostras de AMG (0,53 L ± 0,13) indica praticamente o mesmo volume inicial das amostras analisadas (0,5 L). Já para as mostras de RFG (1,107 L ±48,18) e para CERV (1,101 L ±44,22) seus volumes de CO<sub>2</sub> dissolvido praticamente dobraram em relação aos volumes iniciais (0,6 L).

Os altos valores de desvio-padrão para RFG e CERV corroboram com a ideia da perda significativa de CO<sub>2</sub> durante a execução da parte experimental deste trabalho; indicam que os resultados estimados para AMG foram mais exatos e reforçam a importância da estatística como ferramenta de elevada significância para a interpretação de dados.

Ao se considerar a teoria dos volumes parciais e da composição química das amostras analisadas esperava-se que a AMG revelasse valores superiores aos dos obtidos para RFG e CERV respectivamente. Ao contrário de FRG e CERV, AMG não contém sacarose em sua constituição química, logo o CO<sub>2</sub> dissolvido na água carbonatada deveria ser maior em termos proporcionais em relação ao RFG e à CERV.

Cavagis, Pereira e Oliveira (2014), investigaram o teor de gás carbônico em refrigerantes do tipo cola e obtiveram valores aproximados de 2,0 g (± 0,11) para amostras de capacidade volumétrica de 0,35 L. Além disso, utilizaram a equação geral dos gases perfeitos para estimarem o volume que a massa de CO<sub>2</sub> ocupa no refrigerante e verificaram que o referido volume dissolvido triplicou (V= 1,1L).

Diferentemente, neste trabalho, obteve-se uma massa de CO<sub>2</sub> estimada em 1,75g (±0,08) para amostras de RFG com volume inicial de 0,6L conforme mostra a Tabela 2. Vale frisar que as condições operacionais foram diferentes para T (302,8 K) e para P (0,04057 atm) quando comparado com os parâmetros utilizados por Cavagis, Pereira e Oliveira (2014), que tomaram como base de cálculos as Condições Normais de Temperatura e Pressão (25 °C e 1 atm). No decorrer da execução experimental a temperatura foi mensurada (29,8°C) por tabela retirou-se



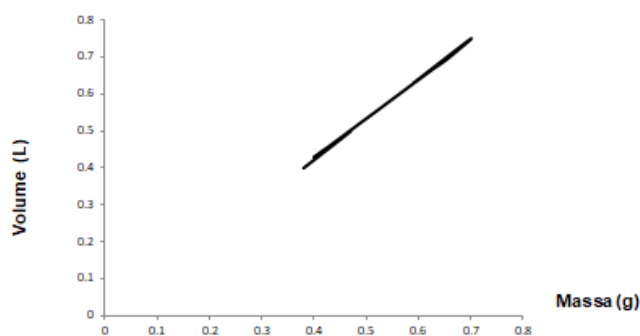
a pressão medida em mmHg e converteu-se em atm (0,04057), o volume parcial foi capturado em um balão e com a aplicação da Lei de Henry obteve-se 1,107 L.

Ao se considerar a constante dos gases ideais,  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{Mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  determinou-se a quantidade de material  $n$  (0,01204247 mols) e conseqüentemente a massa de  $\text{CO}_2$  ( $0,53 \text{ g} \pm 0,13$ ) conforme especificado na Tabela 2. De modo análogo, determinaram-se os parâmetros físico-químicos para as amostras de AMG e CERV respectivamente.

### 3.2 AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DO $\text{CO}_2$ OBTIDA POR DIFERENTES TÉCNICAS

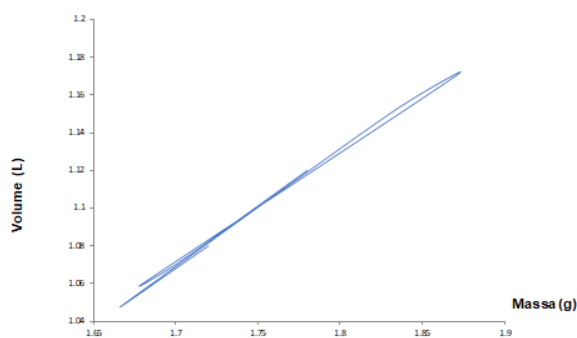
As Figuras ilustradas abaixo mostram os gráficos massa (g) versus volume (L) de inclinação das retas revelados para a água mineral com gás (AMG), refrigerante tipo cola (FRG) e cerveja (CERV), os quais serviram de base para a determinação da densidade absoluta ( $d$ ) do  $\text{CO}_2$  contido nas referidas bebidas carbonatadas.

**Figura 3. Determinação da densidade absoluta do  $\text{CO}_2$  contido em água mineral com gás**



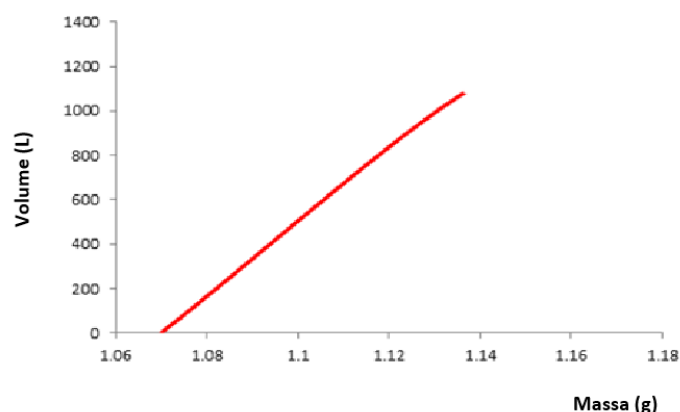
Fonte: Próprio autor (2021).

**Figura 4. Determinação da densidade absoluta do  $\text{CO}_2$  contido em refrigerante tipo cola**



Fonte: Próprio autor (2021).

**Figura 5. Determinação da densidade absoluta do CO<sub>2</sub> contido na cerveja analisada.**



Fonte: Próprio autor (2021).

Ao se considerar que os conceitos matemáticos permitem calcular-se a inclinação do ângulo formado entre a reta e sua intercepção no eixo dos x (ordenadas). Neste sentido, o coeficiente angular (inclinação) é igual à densidade ( $d$ ) do material analisado. A Tabela 3 destaca a densidade revelada para o gás carbônico capturado a partir das bebidas gaseificadas analisadas.

**Tabela 3. Valores numéricos da densidade absoluta do CO<sub>2</sub>.**

Amostras	Densidade ( $\text{g. L}^{-1}$ )
Água mineral com gás	0,95
Refrigerante tipo cola	0,60
Cerveja	1,00

Fonte: Próprio autor (2021).

Ao se comparar o aspecto visual das Figuras 3, 4 e 5 com os dados numéricos da Tabela 3, observam-se a discrepância dos resultados obtidos para a densidade do gás carbônico capturado ao longo da experimentação.

A dificuldade em capturar o CO<sub>2</sub> causou um erro significativo na quantificação do referido gás quando, fato que pode ser notado claramente através dos altos desvios-padrão dos volumes parciais do gás carbônico conforme indicado na Tabela 3. Para diminuir a inexatidão dos resultados obtidos se faz necessário aprimorar a rota reacional empregada neste trabalho para vidrarias com maior precisão, como por exemplo, medir a diferença entre volumes maiores, utilizar uma quantidade de amostras maior, além de habilitarem-se para a captura do CO<sub>2</sub>.

A partir de conceitos da Física, da Química, da Matemática aplicou-se o método dedutivo para calcular-se a densidade a partir da equação geral dos gases perfeitos ou equação de Clapeyron conforme mostra a Eq. (D). Neste sentido, as condições operacionais empregadas

durante a etapa experimental foram as mesmas para a temperatura ( $T: 302 \text{ K}$ ) e para a pressão ( $P: 0,04 \text{ atm}$ ) respectivamente. Sendo assim, os erros no decorrer da medição do volume e da massa do gás carbônico não foram utilizados e a densidade estimada para o gás em questão foi de  $0,0073 \text{ g. L}^{-1}$  para as amostras de água mineral com gás, refrigerante tipo cola e para a cerveja.

#### 4 CONCLUSÃO

A captura e a quantificação do gás carbônico contido em bebidas gaseificadas é um tema interdisciplinar que desperta o docente para refletir sobre a influência do  $\text{CO}_2$  quanto aos aspectos social, político, econômico e ambiental no contexto educacional.

As propostas para estimar quantitativamente o volume parcial e a massa de  $\text{CO}_2$  contidos em bebidas gaseificadas mostraram-se interessante e vantajoso. A rota experimental proposta neste trabalho permite aos docentes estimularem os discentes a contextualizar práticas que envolvem o estudo dos gases e incitá-los na aplicação de diferentes metodologias para resolver problemas do seu cotidiano.

Os resultados revelados ao longo deste trabalho indicaram que o método de captura volumétrica ( $V$ ) de  $\text{CO}_2$  precisa ser aprimorado que vise à obtenção de dados com maior precisão e exatidão para aplicação da equação geral dos gases perfeitos e consequentemente determinação com maior grau de confiabilidade da quantidade de matéria ( $n$ ), da massa ( $m$ ) e da densidade ( $d$ ) do referido gás ( $\text{CO}_2$ ) nas mesmas condições de temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ).

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio concedido pelo Grupo de Pesquisas em Análises Químicas Sustentáveis (GPAQS) e ao Campus Zé Doca no decurso da execução deste trabalho.



#### REFERÊNCIAS

ANDRADE, Maria Margarida de. **Introdução à metodologia do trabalho científico: elaboração de trabalhos na graduação**. 10. ed. São Paulo: Atlas, 2010.

BRASIL. **Lei de Diretrizes e Bases da Educação – LDB, Lei nº 9394/96, de 20 de dez de 1996**. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. Brasília: MEC, 1996.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Média e Tecnológica. Parâmetros Curriculares Nacionais: Ensino Médio. Brasília: MEC/SEMTEC, 1999. 4v. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/BasesLegais.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2019.

CAVAGIS, A. D. M.; PEREIRA, E. A.; OLIVEIRA, L. C. Um método simples para avaliar o teor de sacarose e CO<sub>2</sub> em refrigerantes. São Paulo, **Quim. Novo esc.** Vol 36, n. 3, 2014, p.241-245,

FAMEX. O que é carbonatação de bebidas? **Famex**. Disponível em: <https://www.famexgas.com.br/co2/o-que-e-carbonatacao-de-bebidas.html>. Acesso em: 31 ago. 2019.

MIRANDA, Meirinalva B; COSTA, Edneia O. M. S; VIEIRA, Maria das D. S; VIERA, José, S. C. **A importância de atividades laboratoriais na construção da unidade teoria-prática em química.** In: **Anais.** V Congresso Norte-nordeste de Pesquisa e Inovação da Rede Federal de Educação Tecnológica. Maceió, 2010. Disponível em: <http://congressos.ifal.edu.br/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/1614/875>. Acesso em: 15 set. 2019.

NÉRY, Adriano; GARCÊS, Ana.; VALES, Sofia. O gás que bebemos... O dióxido de carbono em bebidas carbonatadas. **Sociedade Portuguesa da Química.** 2013. Disponível em: <http://www.profiles.org.pt/wp-content/uploads/2013/10/AN.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2019.

RENDELUCC, Fábio. Solubilidade dos gases em líquidos - A Lei de Henry. **Educação Uol**, 2019. Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/solubilidade-dos-gases-em-liquidos-a-lei-de-henry.htm>. Acesso em: 22 ago. 2019.

RODRIGUES, L. K. A.; Nobre-Dos-Santos, Marinês; Steiner-Oliveira, Carolina. O emprego do laser de CO<sub>2</sub> no controle da cárie dentária. **Revista Odonto Ciência**, Porto Alegre, v. 22, n. 58, p. 346-351, 2007. Disponível em: <http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/fo/article/viewFile/1209/1923>. Acesso em: 23 ago. 2019.

SANTOS, Elizabeth; BRESSAN, Karlize. **Anteprojeto Indústria de Refrigerantes de Sabores Exóticos.** Florianópolis: UFSC, 2011.

SANTOS, R. N. F *et al.* Efeitos de bebidas gaseificadas em diferentes órgãos do sistema digestório. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, v. 13, p. 6-13, 2016.

SILVEIRA, F.L. CO<sub>2</sub> dos Refrigerantes: qual é a pressão. **Cref**, 2017. Disponível em: <https://www.if.ufrgs.br/novocref/?contact-pergunta=co2-dos-refrigerantes-qual-e-a-pressao>. Acesso em: 23 ago. 2019.

# CAPÍTULO 11

## REFINO DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE BABAÇU (*Orbignya speciosa*) VISANDO A PRODUÇÃO DE SABONETES

José Sebastião Cidreira Vieira, Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Docente de Processos Químicos, IFMA

Makson Rangel de Melo Rodrigues, Técnico de Laboratório de Química, IFMA, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA

Josineuton Alves de Sousa, Graduado em Licenciatura em Química, IFMA

Hugo da Costa Reis, Acadêmico de Licenciatura em Química, IFMA

Efraim Costa Pereira, Técnico em Química, Universidade Federal do Maranhão

Davina Camelo Chaves, Doutora em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, Docente IFMA

Maria de Lourdes Silva Lima, Pedagoga, IFMA

### RESUMO

Os sabonetes são sabões especiais utilizados na higienização humana. Eles têm qualidade superior aos sabões para uso de limpeza doméstica ou de roupas, devido à qualidade da matéria-prima utilizada na sua fabricação e ao rigoroso controle no processo de fabricação. As principais matérias-primas usadas para a fabricação de sabonete são o sebo bovino e o óleo vegetal. No matadouro do município de Zé Doca - MA, os restos oriundos do abate são incinerados ou jogados ao ar livre propiciando o aparecimento de aves e roedores, que desempenham a função de vetor para o surgimento de patologias. Por outro lado, a extração do óleo de coco babaçu é totalmente rudimentar gerando um produto de aspectos físicos e organolépticos desagradáveis e de fácil deterioração. Logo, o aproveitamento dessas matérias-primas para a produção de sabonete apresenta-se como uma excelente via de destinação, uma vez que os resíduos de abate de carne bovina e o óleo vegetal de babaçu podem ser transformados em produtos com valor comercial, assim, quanto melhor for o aproveitamento desses insumos, menor será o impacto sobre o meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi extrair o sebo a partir de gorduras de origem animal e coletar óleo de babaçu de baixa qualidade para refiná-los visando à produção de sabonetes a frio e estimular a prática de atitudes ecologicamente corretas. A metodologia consistiu na desodorização e clarificação do sebo bovino e refino do óleo de babaçu pela técnica de degomagem ácida. Os resultados revelados durante os processos de refino dos insumos supracitados originaram produtos com aspectos visuais límpidos e isentos de impurezas, indicativo que as técnicas de desodorização e clarificação são uma alternativa viável para purificar matérias-primas graxas de baixo valor agregado com possibilidade de fabricação contínua e crescente de produtos de limpeza e higiene corporal. Além disso, podem contribuir significativamente com a sustentabilidade ambiental e geração de emprego e renda.

**PALAVRAS-CHAVES:** Matérias graxas. Refino. Sabonete.

## 1 INTRODUÇÃO

Quimicamente, o sabão é constituído por sais alcalinos de ácidos graxos, com propriedades detergentes. Ele resulta da reação química denominada saponificação, que ocorre entre um produto alcalino com ácidos graxos superiores e seus glicerídeos. As bases usadas determinam a consistência do sabão obtido, o KOH e NaOH possibilitam a fabricação de um sabão mole e de um sabão duro, respectivamente (ZAGO NETO, 2012).

Os sabonetes são sabões especiais utilizados na higienização humana, têm qualidade superior aos sabões para uso de limpeza doméstica ou de roupas, devido à qualidade da matéria-prima utilizada na sua fabricação e do rigoroso controle no processo de fabricação (COSTA, 2015).


As principais matérias-primas usadas para a fabricação de sabonete são os ácidos graxos e as gorduras, que podem ser de origem animal ou vegetal. Entre as gorduras de origem animal a mais usada para fabricação de sabonete é a gordura bovina, comumente conhecida como sebo. Dentre as gorduras vegetais mais usadas para essa finalidade destaca-se o óleo de coco, extraído do babaçu (NEVES, 2003).

O sabonete está presente na higiene pessoal do ser humano. Ele é utilizado principalmente para tomar banho, lavagem de mãos e outras atividades relativas à limpeza. A obtenção de sabonete a frio exige, antes de tudo, uma excelente massa base. Um sabão dito como ideal, apresenta textura compacta, conserva sua forma por longo tempo e sua fabricação é simples. Para atingir-se tal objetivo é necessário que a gordura animal (sebo) e o óleo vegetal sejam os mais puros possíveis (ARGENTIERE, 2001).

O sebo é um coproduto da produção da carne e em média se obtém de 15 a 17 quilos a cada animal abatido. Estima-se a produção nacional de gordura animal em três milhões de toneladas por ano (BIODIESELBR, 2018). O sebo também é destinado à indústria cosmética, especialmente à indústria de sabões, no setor alimentício, na produção de ração animal e mais recentemente na produção de energia renovável.

A gordura animal tem a vantagem de, historicamente, ter um custo inferior ao do óleo vegetal. Por outro lado, as outras indústrias que utilizam esse material não consomem todo o volume produzido no país, contribuindo para que as sobras sejam abundantes e, conseqüentemente, de preço mais acessível. A disputa entre o mercado de cosméticos, a indústria saboeira e de rações elevou o preço da tonelada de gordura com o passar do tempo. Diante desse cenário, o sebo bovino, nas últimas duas décadas, deixou de ser um rejeito para se





tornar um importante coproduto da atividade de bovinocultura, em diversas regiões do país (MIRANDA, 2016).

Os principais problemas dos resíduos de origem animal gerados pelo processamento e consumo de carnes são os ossos, apara de tecidos adiposos e musculares, órgão e glândulas, pernas, pelos e peles, sangue, chifres e cascos, resíduos de carcaças após desossa em estabelecimentos comerciais varejistas. A reciclagem apresenta-se como melhor via de destinação, tanto ambiental e de saúde pública, como também financeira, uma vez que os resíduos citados podem transformar-se em produtos comerciais, com valor de venda, gerando receita. Dessa forma, quanto melhor se aproveitarem os resíduos de abate e consumo de carne, transformando-se em outros produtos comercializáveis, menor será o impacto sobre o meio ambiente e maior será a valorização do sacrifício animal (BORÉM, 2010).

O coco babaçu (*Orrbignya speciosa*), na região nordeste é a oleaginosa mais requisitada na indústria extrativista. Ele serve de fonte de renda para aproximadamente 400 mil quebradeiras de coco no Brasil, espalhadas pelos 18,5 milhões de hectares de babaçuais. Sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão, mensalmente são extraídos em torno de 140.000 toneladas de amêndoas desses babaçuais. Contudo, o potencial do babaçu continua pouco explorado (EMBRAPA, 2018).

No Brasil, o óleo de babaçu tem sido usado quase que exclusivamente na área de cosméticos. No Maranhão, a produção desse insumo é obtida artesanalmente, pelas quebradeiras de coco que utilizam um sistema de extração caseiro e completamente rudimentar, resultando num produto final com propriedades organolépticas desagradáveis e impróprias para o emprego na fabricação de sabonetes (AZEVEDO, 2014).

A reciclagem é um processo que permite o (re) aproveitamento de materiais considerados como lixo, cuja finalidade é transformá-los em novos materiais em benefício do homem e da preservação ambiental. Daí a importância de adequar sebo bovino e óleo vegetal para utilizá-los na fabricação de sabonetes (PERUZZO, 2010).

Diante da vasta quantidade de matérias-primas graxas encontradas no município de Zé Doca-MA que podem ser empregadas na produção de artigos de toucador, levantou-se a seguinte situação-problema: é possível produzir sabonetes de qualidade a baixo custo utilizando matérias-primas regionais?

Essa inquietação permitiu eclodir a hipótese da possibilidade de se adequar matérias-primas de origem vegetal encontradas em mata nativa e de se reciclar resíduos de abate de carne

bovina jogados a céu aberto e/ou incinerados no município de Zé Doca-MA para a obtenção de sabonete a frio.

Este trabalho teve como objetivo geral refinar matérias-primas graxas extraídas artesanalmente, visando a sua adequação para a obtenção de sabonete. Os objetivos específicos foram os seguintes: branquear e desodorizar sebo bovino utilizando soluções conservantes e clarificantes, purificar óleo vegetal de babaçu através da técnica de degomagem ácida, clarificar e desodorizar óleo degomado utilizando argilominerais e contribuir com a sustentabilidade ambiental.

Dessa forma, pode-se inferir que esta pesquisa tem caráter altamente relevante, uma vez que tem plenas condições de redimir e/ou eliminar impactos ambientais e vetores causadores de doenças endêmicas, que afetam a saúde do povo zedoquense e ainda gerar emprego e renda ao transformar materiais de baixo valor agregado em produtos com elevado valor econômico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram coletadas na mesorregião do Alto Turi, especificamente, no município de Zé Doca-MA. O sebo foi doado por uma comunidade de agricultores familiares, o óleo, extraído das amêndoas do coco babaçu foi adquirido junto às quebradeiras de coco da região. As amostras de sebo bovino e óleo de babaçu foram transportadas para o Laboratório de Química do IFMA - Campus Zé Doca, onde receberam tratamento específico visando à sua adequação para a fabricação de sabonete.

A solução desodorizante denominada de AQC-10 foi idealizada no IFMA - Campus Zé, Doca para conservar (desodorizar) gorduras animais destinadas para o processamento de sabão a frio. Num experimento típico, adicionou-se água destilada num béquer de capacidade 1000 mL. Em seguida, foram adicionados 15% de ácido acético glacial concentrado e 0,02 g de corante à mistura. O volume de 1000 mL foi completado com adição de água. Finalmente, a mistura foi homogeneizada, armazenada em frascos adequados, identificada e disponibilizada para uso (OLIVEIRA et al., 2012; COSTA et al., 2011; SOUSA et al., 2010).

A solução branqueadora ou clarificante do sebo bovino foi preparada conforme recomenda Argentiére (2001). Esta solução foi constituída de 56,5% de H<sub>2</sub>O, 24,5% de e 19,0% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A mistura foi homogeneizada, resfriada em banho de gelo, armazenada em frasco adequado, identificada e disponibilizada para uso.

O sebo foi lavado com bastante água corrente para retirada de sangue, principal responsável por torná-lo impuro dando-se início ao processo de desodorização do mesmo. Em

seguida, foi imerso num recipiente contendo a solução AQC-10 e ali permaneceu em repouso, durante cinco dias consecutivos. Posteriormente, o sebo foi retirado da solução AQC-10, lavado com água corrente e disponibilizado para o processo de clarificação.

O sebo desodorizado foi fundido no sistema mostrado na Figura 1, idealizado e construído no IFMA - Campus Zé Doca.

Figura 1 – Sistema clarificador do sebo bovino



Fonte: O próprio autor, 2019.

Para cada quilograma de sebo foram adicionados 35 mL da solução clarificante. A mistura foi aquecida a 70 °C durante 45 minutos. O sebo fundido e clarificado foi adicionado num funil de decantação, lavado sucessivas vezes com água fervente. O sebo límpido e isento de impurezas foi separado da água fervente e ainda fundido foi colocado em forma apropriada para completa solidificação, disponibilizado para caracterização físico-química e, posteriormente, destinada para a reação de saponificação.

O óleo bruto de coco babaçu foi tratado pela técnica de degomagem ácida, as amostras foram aquecidas até 70°C durante 30 minutos numa chapa de aquecimento e adicionados, lentamente, 3% de ácido fosfórico em relação à massa base do óleo bruto. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação para formação de fases. Posteriormente, realizou-se a separação das fases oleosa e gomosa, contendo as impurezas, entre elas os fosfatídeos. O óleo degomado foi neutralizado com auxílio de uma solução alcalina de NaOH a 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada lentamente, até que o pH do óleo atingisse 7,0. O óleo neutralizado foi então disponibilizado para a etapa de clarificação.

O material clarificante utilizado para branqueamento do óleo de babaçu foi um argilomineral encontrado na região do Alto Turi Maranhense, especificamente, às margens rio Turi. Essa argila passou pelo processo de secagem a 105°C, por 5 horas na estufa. Após a secagem, o argilomineral foi triturado num almofariz com auxílio de um pistilo, peneirado a baixo de 0,12 mm, pesado e disponibilizado pra a clarificação.

O óleo foi aquecido numa temperatura entre 70 a 80°C e a ele adicionado 5% de argilomineral, com base na massa do óleo bruto. A mistura permaneceu em aquecimento por 30 minutos e a temperatura rigorosamente controlada para evitar a decomposição do óleo. Em seguida, a mistura foi filtrada para separação do óleo e das impurezas geradas nesta etapa do processo de purificação.

Inicialmente, para eliminação de água retida no óleo, este foi submetido a um aquecimento em chapa elétrica durante 30 minutos a 100°C sob constante homogeneização. Para garantir a eliminação das substâncias odoríferas, o óleo permaneceu por 24 horas numa estufa de secagem, a 60°C. Finalmente, o óleo refinado foi armazenado, disponibilizado para caracterização físico-química e o para o processamento visando à produção de sabonete a frio.

A caracterização físico-química dos materiais graxos *in natura* e refinado foi realizada em termos de índice de acidez (IA), teor de ácidos graxos livres (%AGL), teor de umidade (%H<sub>2</sub>O), índice de saponificação (I<sub>s</sub>), e densidade (D), para averiguar se os parâmetros de qualidade encontrados para o sebo bovino e para o óleo de babaçu atendiam às especificações técnicas vigentes e verificar se as técnicas de tratamento dessas matérias-primas foram eficientes.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A exposição do sebo bovino no tocante a certas temperaturas contribui para sua desidratação, para o crescimento de microrganismos, além de acelerar as reações químicas de decomposição. A metilamina (CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>) proveniente de certas proteínas da carne é o composto químico responsável pelo odor característico do sebo. A Figura 2 mostra as etapas do processo de desodorização do sebo bovino.

Figura 2 – Processo de desodorização do sebo bovino

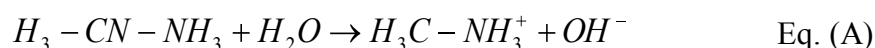


Legenda:

a: solução clarificante AQC-10; b: sebo bovino *in natura*; c: sebo bovino imerso na solução clarificante.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Com a imersão do sebo na solução desodorizante, AQC-10, o odor do sebo foi extinto. A metilamina reagiu quimicamente o CH<sub>3</sub>COOH resultando no íon metalônio (H<sub>3</sub>C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) que é destituído de cheiro conforme mostra a reação a seguir, expressa na Equação A:



O processo de clarificação ou branqueamento tem por finalidade garantir um sebo de coloração uniforme, agregar valor ao sebo purificado quando comparado com o sebo bruto e empregá-lo como matéria-prima na fabricação de sabonetes, processo esse, que exige matérias graxas de partida, com elevada qualidade para atender às demandas do consumidor. A Figura 3 mostra o comportamento do sebo desodorizado em diferentes tempos, quando misturado à solução clarificante e mantida a temperatura de 70 °C.

Figura 3 – Etapas do processo de branqueamento do sebo bovino



Fonte: Próprio autor, 2019.

No decurso do branqueamento, a mistura contendo o sebo fundido e a solução clarificante mudou de coloração com o passar de tempo consoante com a mudança do seu pH. A princípio, com 5 minutos de aquecimento, o líquido adquiriu coloração amarela esverdeada, aos 15 tornou-se alaranjado, aos trinta minutos tornou-se marrom e, finalmente, com 45 minutos de aquecimento surgiu uma coloração verde cana devido a mudança de pH.

O sebo fundido foi transferido para um funil de decantação, para retirada de substâncias indesejáveis através de sucessivas lavagens com água fervente, até manter um aspecto límpido e isento de impureza como ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Lavagem aquosa do sebo bovino



Fonte: Próprio autor, 2019

O sebo clarificado e ainda líquido foi moldado em formas apropriadas até sua completa solidificação. A Figura 5 mostra o sebo desodorizado, clarificado e disponibilizado para produção de sabonetes.



Figura 5 – Sebo bovino refinado



Fonte: O próprio autor, 2019.

O óleo extraído das amêndoas de babaçu foi refinado pela técnica de degomagem ácida visando à remoção dos fosfatídeos hidratados (gomas) e não hidratáveis (HP e NPH), com auxílio de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) concentrado. Nessa etapa do refino, o óleo ao reagir com o ácido fosfórico originou precipitados (gomas) contendo os fosfatídeos hidratados (HP), tais como lecitina, cefatina e fosfatídeos-inositol.

A clarificação ou branqueamento do óleo degomado e neutralizado teve por finalidade reduzir e/ou adequar os níveis de coloração fosfatídeos, sabão, radicais livres que causam a oxidação (rancificação) e traços de metais indesejáveis, que conferem odor ao óleo. O argilomineral responsável pela clarificação do óleo foi coletado às margens do rio *Turi* e adicionado ao óleo, mantendo-se a mistura em rigoroso aquecimento, entre 70 e 80 °C. As principais substâncias removidas durante a etapa de branqueamento são os pigmentos (clorofilas e seus derivados carotenoides etc.), os fosfatídeos, sabão, peróxidos, metais e água.

A Figura 7 mostra o produto final límpido e isento de impurezas, indicando que a purificação, quer seja do sebo bovino, quer seja do óleo de babaçu foi efetivada com sucesso em relação às características sensoriais.

Figura 2 – Óleo de babaçu refinado



Fonte: Próprio autor, 2019.

As Tabelas 1 e 2 ilustram os resultados revelados para o sebo *in natura* (bruto) e refinado (purificado) respectivamente.



Tabela 1 - Caracterização físico-química do sebo bovino *in natura*

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade do sebo bovino <i>in natura</i> (bruto)				
	IA (mg KOH/g)	AGL (%A.O)	H <sub>2</sub> O(%)	I <sub>s</sub> (mg KOH/g)	D(Kg/M <sup>3</sup> )
AM1	3,86 (± 0,56)	1,94 (± 0,28)	0,22 (± 0,05)	159 (± 0,88)	889 (± 0,15)
AM2	3,96 (± 0,28)	1,99 (± 0,14)	0,50 (± 0,05)	153 (± 1,98)	883 (± 0,21)
AM3	5,50 (± 0,33)	2,77 (± 0,16)	0,91 (± 0,03)	156 (± 0,34)	895 (± 0,05)

IA: Índice de acidez; %AGL: teor de ácidos graxos livres; %H<sub>2</sub>O: Teor de umidade; I<sub>s</sub>: índice de saponificação; D: Densidade.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Em geral, as gorduras dos animais vivos apresentam colorações brancas ou de cores claras. Tais gorduras são constituídas de triglicerídeos. Após o abate do gado bovino, naturalmente ocorre a degradação química do sebo, pela ação de microrganismo (bactérias) e enzimas, ocasionando mudanças no índice de acidez e dos ácidos graxos livres. Um sebo de qualidade deve conter baixas concentrações de ácidos graxos livres (ABOISSA, 2016).

Na Tabela 1, observa-se que o índice de acidez do sebo *in natura* residiu na faixa de 3,86-5,50 mg KOH/g da amostra. Já o teor de ácidos graxos livres variou de 1,94 a 2,77 %AGL. Para Bellaver e Zanotto (2004), um sebo para ser considerado de qualidade deve conter, no máximo, 4 mgKOH/g da amostra e 2% AGL. Nesse sentido, a amostra AM3 não atendeu às especificações. Um elevado índice de acidez é indicação de que o material graxo está sofrendo quebra na cadeia dos gliceróis liberando ácidos graxos livres (VIEIRA et al., 2017).

O teor de umidade revelado para o sebo *in natura* variou entre 0,22 a 0,91% H<sub>2</sub>O. Para Bellaver e Zanotto (2004), o sebo de qualidade deve conter no máximo 1 % H<sub>2</sub>O. Na Tabela 1, observa-se que as amostras analisadas estão dentro da faixa de especificação desejada.

O índice de saponificação, I<sub>s</sub>, corresponde ao número de mg de KOH ou NaOH necessária para neutralizar os AGL resultantes da hidrólise de um grama da amostra em estudo. O I<sub>s</sub> do sebo *in natura* se encontra na faixa de 153-159 mg KOH/g da amostra. Segundo Campestre (2009) e Bellaver e Zanotto (2004) o I<sub>s</sub> do sebo bovino varia entre 190 e 202 mgKOH/g da amostra. Comparando-se o resultado deste trabalho com o resultado da literatura percebe-se que o sebo analisado precisará de uma menor quantidade de base para neutralizar os AGL nele contidos.

A densidade (D) é um parâmetro físico-químico extremamente ligado à composição química do material graxo. Quando maiores forem as interações intermoleculares do material, maior será sua densidade. As interações entre as moléculas aumentam com o incremento das

ligações simples da cadeia carbônica e diminui de acordo com o aumento das ligações duplas presentes na composição química do material graxo. Para a Campestre (2009), a densidade do sebo bovino a 25 °C reside na faixa de 903-907 kg/m<sup>3</sup>. A densidade revelada para o sebo bovino *in natura* varia entre 883 e 895 kg/m<sup>3</sup> considerando-se que o ácido graxo majoritário do sebo bovino consiste do ácido oleico (C18:1) contendo ligação insaturada, já era de se esperar uma densidade relativamente baixa.

Como o objetivo de se melhorar as propriedades inerentes ao sebo *in natura* e adequá-lo para o processo de produção de sabonetes, realizou-se o refino do mesmo. Na Tabela 2, estão compilados os resultados físico-químicos do sebo bovino tratado.

Tabela 2: Caracterização físico-química do sebo bovino refinado

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade do sebo bovino <i>in natura</i> (tratado)				
	IA (mg KOH/g)	AGL (%A.O)	H <sub>2</sub> O (%)	I <sub>s</sub> (mg KOH/g)	D(Kg/M <sup>3</sup> )
AM1	3,02 (± 0,84)	1,52 (± 0,42)	0,53 (± 0,04)	159 (± 0,42)	893 (± 0,10)
AM2	2,77 (± 0,042)	1,39 (± 0,01)	1,58 (± 0,03)	156 (± 0,92)	872 (± 0,80)
AM3	2,76 (± 0,01)	1,38 (± 0,80)	1,42 (± 0,05)	158 (± 0,97)	864 (± 0,17)

IA: Índice de acidez; %AGL: teor de ácidos graxos livres; %H<sub>2</sub>O: Teor de umidade; I<sub>s</sub>: índice de saponificação; D: Densidade.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os valores encontrados para o sebo tratado indicaram que o índice de acidez (IA) e o teor de ácidos graxos livres (%AGL) sofreram reduções entre 22 e 30% em relação aos valores revelados para o sebo *in natura* mostrado na Tabela 1. Por outro lado, observaram-se na Tabela 2 que o teor de umidade sofreu aumento bastante significativo, com exceção da amostra AM1, as demais ficaram fora do limite de especificação permitido, de 1% H<sub>2</sub>O no máximo. Como na etapa de clarificação, o sebo foi lavado sucessivas vezes com água fervente, o aumento da umidade do produto final indica a necessidade de implantação e implementação de métodos eficazes de separação entre as fases oleosas e aquosas, além da desumidificação.

Na Tabela 2 observou-se ainda que o sebo tratado não apresentou modificação significativa em relação aos parâmetros do índice de saponificação (I<sub>s</sub>) e densidade (D). De modo geral, pode-se inferir que o sebo tratado atende às exigências para o processo de fabricações de sabonetes, apesar do seu elevado teor de umidade que pode contribuir para a deterioração do produto.

A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC), nº 270/2005 da ANVISA-MS, define os padrões de identidade, qualidade e os parâmetros sanitários dos óleos e gorduras vegetais, que permitem avaliar o risco e a prevenção de danos à saúde dos brasileiros. Nesse sentido, como a qualidade dos óleos vegetais destinados para consumo humano e para a produção de sabonetes

é praticamente a mesma, tomou-se por base a resolução supra citada para avaliar se os parâmetros físico-químicos revelados para o óleo de babaçu atenderiam às especificações para a produção de sabonetes, conforme designadas pela referida legislação.

Segundo a RDC 270/05 da ANVISA-MS, o óleo de babaçu considerado de boa qualidade deve conter as seguintes características físico-químicas:

a) Óleo *in natura* obtido por processos de extração:

- Índice de acidez: 4,0 mg KOH/g
- Ácidos graxos livres: 2,0 % A.O
- Índice de saponificação: 245 – 256 mg KOH/g
- Densidade: 914 – 917 Kg/m<sup>3</sup>

b) Óleo refinado ou tratado:

- Índice de acidez: máx. 0,6 mg KOH/g
- Ácidos graxos livres: máx. 0,3 %A.O
- Índice de saponificação: 245 – 256 mg KOH/g
- Densidade: 914 – 917 Kg/m<sup>3</sup>

A Tabela 3 ilustra a caracterização físico-química do óleo *in natura* extraído das amêndoas de babaçu.


Tabela 3 – Caracterização físico-química do óleo de babaçu *in natura*

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade do óleo do babaçu <i>in natura</i> (bruto)				
	IA (mg KOH/g)	AGL (%A.O)	H <sub>2</sub> O(%)	I <sub>s</sub> (mg KOH/g)	D(Kg/M <sup>3</sup> )
AM1	1,06 (± 0,06)	0,53 (± 0,03)	3,44 (± 0,41)	*	868 (± 0,8)
AM2	1,14 (± 0,04)	0,57 (± 0,02)	3,43 (± 0,12)	*	896 (± 1,4)
AM3	1,02 (± 0,02)	0,51 (± 0,01)	3,10 (± 0,20)	*	910 (± 0,9)

IA: Índice de acidez; %AGL: teor de ácidos graxos livres; %H<sub>2</sub>O: Teor de umidade; I<sub>s</sub>: índice de saponificação;  
\*: Ensaio não realizado por questões técnicas; D: Densidade.

Fonte: Próprio autor, 2019.

Os resultados revelados indicaram que o índice de acidez variou entre 1,02 a 1,14 mg KOH/g de amostra e o teor de AGL entre 0,51 a 0,57 % . Considerando as especificações da ANVISA-MS para esses parâmetros, observa-se que o óleo *in natura* de babaçu contém acidez abaixo do valor máximo permitido pela legislação. No tocante à umidade, embora a RDC 270/05 não faça referência, observa-se que óleo de babaçu *in natura* apresentou elevados valores médios na faixa de 3,10 – 3,44 % de H<sub>2</sub>O, que podem ser justificados em face do método totalmente rudimentar utilizado pelas quebradeiras de coco durante a extração do óleo, pelas condições climáticas, tempo de colheita dos frutos e até mesmo armazenamento.



O  $I_s$  é um parâmetro de controle de matérias-primas essenciais para a produção de sabonete, uma vez que permite identificar a quantidade de base necessária para neutralizar os ácidos graxos contidos na matéria-prima. Entretanto, por questões técnicas não foi possível a realização desses ensaios. Azedo (2014) pesquisou sobre o perfil oleoquímico do óleo de babaçu para fins alimentícios da safra de 2014, do município de Zé Doca-MA e obteve  $I_s$ : 251 mg KOH/g. Vieira et al. (2017), esterificaram óleo de babaçu extraído pelas quebradeiras de coco de Zé Doca-MA e obtiveram valores médios de 241 mg KOH/g. Tais valores estão de acordo com os especificados pela RDC 270 da ANVISA-MS.

A densidade (D) é um parâmetro indicativo do estado de conservação do óleo. Ela está ligada às forças intermoleculares que atuam na cadeia carbônica da matéria oleosa. Segundo a RDC 270 da ANVISA-MS o ácido graxo majoritário da estrutura química do óleo de coco babaçu é o C12:0 (ácido láurico) com variação percentual entre 40 a 55%, uma vez que é insaturado (ligações simples) as forças intermoleculares são maiores que os saturados, logo sua densidade é mais elevada. Para a ANVISA-MS deve variar entre 914-917 Kg/m<sup>3</sup>. Neste trabalho foram revelados valores na faixa de 868 a 910 Kg/m<sup>3</sup>, portanto, abaixo da especificação.

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para o óleo de babaçu após ser submetido ao processo de degomagem ácida. Embora o óleo de babaçu *in natura* não tenha mostrado sinais de decomposição química em termos de índice de acidez, o mesmo foi refinado visando a retirar os fosfatídeos, reduzir sua umidade e melhorar suas características sensoriais, tais como: sabor, odor, aspecto e, dessa forma, adequar-se ao processo de saponificação.

Quanto à Clarificação (branqueamento), desodorização e aspecto límpido e isento de impurezas o processo de refino foi eficiente. Em se tratando dos parâmetros físico-químicos de controle de qualidade, observa-se na Tabela 4, que houve uma redução na faixa de 7 a 12% da acidez para as amostras AM1 e AM2 e um pequeno aumento de 4% para a Amostra AM3. O processo de degomagem ácida, apesar de ter obtido resultados significativos para o índice de acidez e teor de ácidos graxos livres, ainda assim, ficaram um pouco acima do limite máximo especificado pela Resolução 270/05 da ANVISA-MS. Esse fato nos remete a inferir que o ideal seria realizar uma esterificação ácida por catálise homogênea, para reduzir a acidez do óleo estudado. A densidade não apresentou variação significativa em relação aos resultados da Tabela 3. O processo de desumidificação apresentou excelentes resultados, reduzindo o teor de umidade do óleo numa faixa de 71 até 84 %H<sub>2</sub>O.

Tabela 4 – Caracterização físico-química do óleo de babaçu refinado

Amostras	Parâmetros de controle de qualidade do óleo do babaçu refinado (tratado)				
	IA (mg KOH/g)	AGL (%A.O)	H <sub>2</sub> O(%)	I <sub>s</sub> (mg KOH/g)	D(Kg/M <sup>3</sup> )
AM1	0,93 (± 0,15)	0,47 (± 0,08)	0,99 (± 0,34)	*	869 (± 0,6)
AM2	1,06 (± 0,08)	0,53 (± 0,04)	0,62 (± 0,12)	*	900 (± 0,7)
AM3	1,06 (± 0,01)	0,53 (± 0,01)	0,48 (± 0,33)	*	911 (± 0,9)

IA: Índice de acidez; %AGL: teor de ácidos graxos livres; %H<sub>2</sub>O: Teor de umidade; I<sub>s</sub>: índice de saponificação;  
\*: Ensaios não realizados por questões técnicas; D: Densidade.

Fonte: Próprio autor, 2019.

## 4 CONCLUSÃO

No decurso deste trabalho, as técnicas empregadas para purificação do sebo bovino e do óleo vegetal de babaçu no permitiram inferir que:

O processo de desodorização e clarificação do sebo bovino a partir da imersão deste na solução AQC-10 ocorreu a completa eliminação das substâncias responsáveis pelo odor característico do produto inicial.

A solução clarificante ao reagir com o sebo desodorizado mudou de cor várias em função da mudança de pH originando um produto com aspecto visual agradável e com grandes possibilidades de contribuir para a produção de sabonetes com alto poder hidratante e rejuvenescimento da cutis de seus usuários,

O processo de degomagem ácida do óleo extraído do coco babaçu de modo rudimentar pelas quebradeiras de coco do Alto Turi maranhense resultou num produto límpido e isento de impurezas, indicativo que a técnica de degomagem ácida é uma alternativa viável para purificar óleos vegetais de baixo valor agregado.

A aplicação dessas matérias-primas pode ser economicamente viável para a fabricação contínua e crescente de produtos de limpeza e higiene corporal. Além disso, podem contribuir a sustentabilidade ambiental e geração de emprego e renda.

## REFERÊNCIAS

ARGENTIERE, R. **Novíssimo receituário industrial**: enciclopédia de formulas e receitas para pequenas, médias e grandes indústrias. São Paulo, Ícone, 5<sup>a</sup> ed., 411p. 2001.

AZEVEDO, A. S. **Clarificação e desodorização do óleo de babaçu (*Orbignya speciosa*) para fins comestíveis**. Monografia (Graduação em Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal do Maranhão. Zé Doca, 41f. Zé Doca, 2014.

BIODIESELBR. **Menor competitividade do sebo no setor de biodiesel**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/sebo>. Acesso em: 30 maio 2018.

BOREM, J. L. S. **Aproveitamento integral de resíduos do abate de bovinos**. Palmas – TO, 2010. Disponível em: [www.ebah.com.br/content/](http://www.ebah.com.br/content/). Acesso em: 22 maio 2018.

COSTA, D. D. et al. **Clarificação e desodorização de sebo bovino para produção de sabonete**. In: VI CONGRESSO NORTE E NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 16 a 18/12/11, Natal (RN), In: Anais... Natal (RN), 2011.

COSTA, S. T. V. **Produção de sabonete líquido de algodão**. TCC (Graduação em Química Industrial)- Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia. 56f. Campina Grande. 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Aproveitamento do babaçu**: alimento, carvão e até biodiesel. Disponível em: [www.embrapa.br/busca-de-noticias](http://www.embrapa.br/busca-de-noticias). Acesso em: 01 jun. 2018.

MIRANDA, P. V. G. **Estrutura física e processo industrial para a obtenção do óleo de sebo bovino**: estudo de caso na região do Triângulo Mineiro. TCC (Graduação em Agronomia) – Universidade de Brasília/Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 2016, 26p.

NEVES, J. F.; **Produtos de Higiene e Limpeza e Controle de Processo**, Imprensa Universitária-UFRRJ, Rio de Janeiro, 2003.

OLIVEIRA, L. V. et al. **Tratamento de sebo bovino para produção de sabonete a frio**. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 14 a 18/10/2012. In: Anais... Recife (PE), 2012.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. **Química na abordagem do cotidiano**. São Paulo: Moderna, 4ª ed, p319-323, 2010.

SOUSA, J.O. et al. **Clarificação de gorduras saturadas para produção de sabonete a frio**. In: SEMINÁRIO DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E EXTENSÃO DO INSTITUTO FEDERAL DO MARANHÃO, 08 A 11/11/2010. In: Anais... São Luís(MA), 2010.

ZAGO NETO, O. G. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2012. Disponível em: [www.iq.ufrgs.br/aeq](http://www.iq.ufrgs.br/aeq). Acesso em: 25 abr. 2018.



# CAPÍTULO 12

## CONTROLE DE TEMPERATURA EM DORNA DE FERMENTAÇÃO PELO MÉTODO DE COHEN-COON UTILIZANDO CFD

Felipe Orlando da Costa, Graduando em Engenharia Química, UFLA  
Irineu Petri Júnior, Professor Doutor em Engenharia Química, UFLA

### RESUMO

A fermentação é um processo de bio-transformação da matéria-prima em álcool e é efetuada por micro-organismos, em grande maioria leveduras, através da fermentação alcoólica. Esse processo é caracterizado por uma alta demanda energética, visto que há uma elevação na temperatura das dornas, devido a geração de calor proveniente da atividade microbianas. Sendo assim, torna-se necessário a implementação de um controle na temperatura nas dornas de fermentação, pois a variação na temperatura do mosto causa alterações no metabolismo das leveduras, modificando a cinética química da formação e degradação dos subprodutos do processo. Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é propor uma metodologia de sintonia de controladores por meio de simulações CFD, utilizando essa ferramenta para obter a curva de resposta em *open-loop* do sistema e, para que com isso, seja possível realizar a sintonia do controlador de temperatura para uma dorna de fermentação, utilizando a metodologia de Cohen-Coon. Primeiramente foi feito o dimensionamento do tanque e do impelidor, com isso, posteriormente foi construído a geometria do equipamento utilizando o *software* SpaceClaim<sup>®</sup>, após a manufatura da geometria, foi feita a discretização do domínio geometria e assim, foi possível iniciar a simulação do processo. Com isso, foi possível obter a curva de resposta em *open-loop* do processo, para que assim, seja realizado a sintonia do controlador de temperatura utilizando a metodologia de Cohen-Coon. Porém, para de fato avaliar se os parâmetros determinados para o controlador fornecem uma resposta satisfatória perante a uma perturbação, é necessário determinar as funções de transferência do processo, do medidor e do atuador. E isso é feito através do modelamento matemático do problema, tendo em vista, que a função de transferência é definida como a função que multiplica a variável de entrada manipulada, no domínio de Laplace. Assim sendo, foi obtido uma malha de boa qualidade em relação ao número de células utilizado e com isso foi feito a simulação do processo, e foi obtida uma curva de resposta em *open-loop* que possuiu o formato sigmoidal, como o esperado, e através de uma regressão não-linear foi constatado um excelente ajuste dos resultados da simulação ao modelo proposto por Cohen-Coon, devido à proximidade do coeficiente de correlação à unidade. Com isso, foi determinado as funções de transferência do processo e foi feita a simulação do processo em malha fechada no Scilab<sup>®</sup> e foi obtido uma resposta extremamente satisfatória perante a uma perturbação do tipo degrau, tendo em vista, que foi obtido um baixo tempo de subida e a resposta apresentou baixíssimas oscilações. Portanto, a utilização do CFD aplicado às metodologias de controle se mostrou uma metodologia com muito potencial para sintonia de controladores, com baixo custo. Tendo em vista, que as paradas de processo envolvem um alto custo se tornando muitas vezes inviável economicamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Open-loop*, transferência de calor, função de transferência, fluidodinâmica computacional.

## 1. INTRODUÇÃO

A análise térmica de processos para produção de etanol é um fator primordial na avaliação da qualidade do produto. Tendo em vista que o álcool é utilizado em uma vasta quantidade de bebidas, sua fabricação é dependente das condições operacionais, para que se possa obter um bom resultado. O processo de fermentação demanda maior cautela, visto que o controle da temperatura influencia diretamente na ação das leveduras e, conseqüentemente, no resultado do obtido.

De acordo com Ribeiro *et al.* (1999), a fermentação trata-se de uma bio-transformação da matéria-prima em álcool e é efetuada por micro-organismos, em grande maioria leveduras, através da fermentação alcoólica. Esse processo é caracterizado por uma alta demanda energética, visto que há uma elevação na temperatura causada pela geração de calor proveniente da atividade microbianas. Sendo assim, torna-se necessário a implementação de um controle na temperatura nas dornas de fermentação pois, de acordo com Ortiz (2017), a variação na temperatura do mosto causa alterações no metabolismo das leveduras, modificando a cinética química da formação e degradação dos subprodutos do processo. Quando realizado na faixa de temperatura correta, o processo permite uma menor multiplicação dos micro-organismos e, conseqüentemente, um maior rendimento.

O controle de processos é responsável por analisar e descrever modelos matemáticos, além de determinar ações para que os processos produtivos possam manter seu estado planejado. O objetivo principal dessa ação é controlar a qualidade do produto final, evitando variabilidade, aumentando a segurança e a eficiência do processo. Sendo assim, as áreas de controle, automação e otimização de processos estão diretamente ligadas entre si e são imprescindíveis para aumentar a rentabilidade e a qualidade de uma indústria.

Cavalcanti (2013) apresentou a Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamic - CFD*) com uma simulação numérica de processos físicos e/ou físico-químicos que apresentam escoamento. Essa metodologia é baseada nas equações fundamentais dos fenômenos de transporte e seu uso vem ganhando destaque devido ao seu valor relativamente barato, com resultados satisfatórios.

Tendo em vista que as correntes de chegada do mosto à dorna podem possuir diferentes temperaturas e que, a geração de calor das leveduras influencia o processo, é necessário a implementação de um sistema de controle para que a dorna de fermentação mantenha uma temperatura constante. Alinhando-se as duas metodologias matemáticas citadas anteriormente,

é possível desenvolver um sistema que atenda às necessidades do processo de forma a se manter a eficiência e a qualidade do produto final.

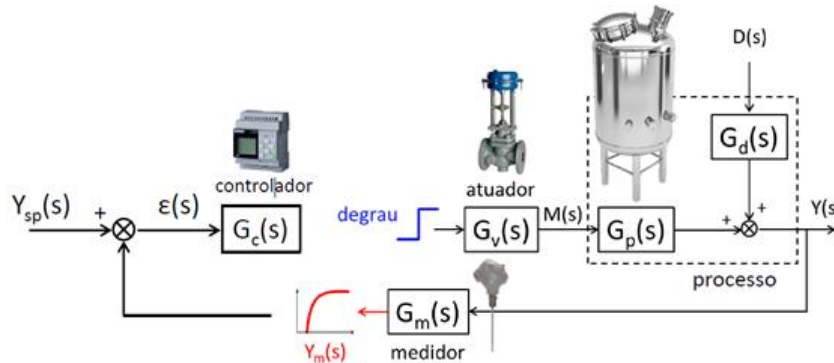
Com isso, o objetivo geral deste trabalho é propor uma metodologia de sintonia de controladores por meio de simulações CFD, utilizando essa ferramenta para obter a curva de resposta em *open-loop* do sistema e, para que com isso, seja possível realizar a sintonia do controlador de temperatura para uma dorna de fermentação, utilizando a metodologia de Cohen-Coon.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA

Existem diversos métodos de sintonia de malhas de controle, sendo um deles proposto por Cohen & Coon (1953). Esse método é denominado de Método da Curva de Resposta do Processo, e baseia-se da obtenção da curva operando o processo em *open-loop*. O processo em *open-loop* é definido por não utilizar a resposta do medidor no controlador, sendo importante somente o comportamento do processo perante um pulso do tipo degrau no atuador. Essa metodologia está representada na Figura 1.

**Figura 1:** Sistema de controle em *open-loop*.



Fonte: CAMPANI (2020).

Ao realizar esse procedimento, se obtém a curva de resposta, que normalmente é representada por uma função sigmoideal, que está representado pela Equação 1.

$$G_{CRP}(S) = \frac{Y_m(S)}{C(S)} = G_v G_p G_m \cong \frac{K e^{-t_a S}}{\tau S + 1} \quad (1)$$

Onde,  $K$  é o ganho estacionário,  $t_a$  é o tempo de atraso da resposta,  $\tau$  é a constante de tempo e  $S$  é a frequência no espaço de Laplace. Sendo que passando a Equação 1 para o domínio do tempo, com a aplicação de uma perturbação do tipo degrau de amplitude  $A$  na entrada, temos a Equação 2, que é utilizada para determinação dos parâmetros da curva em *open-loop* utilizando uma regressão não-linear.

$$T_s = KA \left\{ 1 - e^{\left[ \frac{-(t-t_a)}{\tau} \right]} \right\} \quad (2)$$

Para se ter o comportamento do controlador do sistema, é necessário obter alguns parâmetros que descrevem como será a resposta do sistema perante a perturbações no processo. Assim, com os valores obtidos pela curva de resposta em *open-loop*, é possível determinar os parâmetros do controlador  $K_c$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$ , Onde  $K_c$  é o ganho do controlador,  $\tau_I$  é a constante de tempo integral e  $\tau_D$  é a constante de tempo derivativo. Sendo assim, Cohen & Coon (1953) propuseram equações para se encontrar os parâmetros do controlador, a partir dos valores anteriormente citados. Ressalta-se que essas equações foram ajustadas para obter-se uma razão de declínio de 1/4 e essas equações estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros do controlador P, PI e PID.

	<b>P</b>	<b>PI</b>	<b>PID</b>
<b><math>K_c</math></b>	$\frac{1}{K} \frac{\tau}{t_a} \left( 1 + \frac{t_a}{3\tau} \right)$	$\frac{1}{K} \frac{\tau}{t_a} \left( 0,9 + \frac{t_a}{12\tau} \right)$	$\frac{1}{K} \frac{\tau}{t_a} \left( \frac{4}{3} + \frac{t_a}{4\tau} \right)$
<b><math>\tau_I</math></b>	-	$t_a \left( \frac{30 + 3t_a/\tau}{9 + 20t_a/\tau} \right)$	$t_a \left( \frac{32 + 6t_a/\tau}{13 + 8t_a/\tau} \right)$
<b><math>\tau_D</math></b>	-	-	$t_a \left( \frac{4}{11 + 2t_a/\tau} \right)$

**Fonte:** COHEN & COON, (1953).

Na Tabela 1, é possível observar três tipos de modos de controle, P, PI e PID, e para realizar a seleção do modo de controle algumas características devem ser levadas em consideração. De acordo com Junior (2020), as vantagens de se utilizar esses controladores são a fácil implementação, facilidade em se eliminar *off-set* (erro estacionário com relação ao *set-point*) e a redução em oscilações, respectivamente. Para a determinação de qual controlador utilizar, alguns critérios de seleção devem ser seguidos.

Para utilizar um controlador do tipo P (proporcional) o sistema deve ser integrador ou que permite um *offset* moderado, sendo este tipo de controlador muito utilizado em malhas de controle de nível e pressão. Já para utilizar um controlador do tipo PI (proporcional-integral), o sistema deve possuir uma resposta rápida (em malha aberta) e cujo *offset* deve ser nulo, e este tipo de controlador é muito utilizado em malhas de controle de vazão. E por fim, para utilizar um controlador PID (proporcional-integral-derivativo), o sistema deve possuir medidas pouco ruidosas, uma resposta lenta (em malha aberta) e/ou com caráter oscilatório, sendo este tipo de controlador muito utilizado em malhas de controle de temperatura e composição (JUNIOR, 2020). Sendo assim, para a realização deste projeto, o controlador definido é o controlador PID.

No entanto, a aplicação deste método de sintonia requer em geral o equipamento, para obtenção dos dados em *open-loop*, porém para contornar a limitação experimental, pode-se

utilizar a fluidodinâmica computacional, para assim, prever a curva de resposta em malha aberta.

## 2.2 TROCADOR DE CALOR

Os trocadores de calor são extremamente utilizados nas indústrias e sua função é fazer com que ocorra troca térmica entre duas substâncias. A diferença de temperatura entre dois meios é a força motriz, responsável pela troca de calor. Durante a utilização de um trocador de calor, os fluidos não mantêm a temperatura constante por todo comprimento das tubulações, devido à transferência de calor. Pois de acordo com que o fluxo percorre uma distância, uma maior quantidade de calor é trocada, portanto a temperatura varia em função da posição. Sendo assim, faz-se necessário a utilização de uma análise diferente da variação de temperatura dos fluidos. Logo, a Diferença de Temperatura Média Logarítmica ( $\Delta T_{ml}$  ou DTML) é uma estimativa melhor de temperatura, considerando todas as seções do trocador e a temperatura corrigida se dá pela seguinte Equação 3.

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad (3)$$

Onde  $\Delta T_1$  e  $\Delta T_2$  são as diferenças de temperaturas do fluido quente e frio, porém decrescidas entre si com os valores das extremidades (INCROPERA *et al.*, 2002).

Segundo Çengel & Ghajar (2011), o coeficiente global da transferência de calor ( $U$ ), trata-se de um valor calculado, desta forma, é possível que todos os valores de coeficientes de troca térmica pelos métodos empregados sejam englobados na constante. A Equação 4 contém a fórmula para o cálculo do coeficiente global de transferência de calor.

$$U = \frac{Q}{A_s \Delta T_{ml}} \quad (4)$$

Onde  $Q$  é a taxa de transferência de calor,  $A_s$  é a área superficial do trocador e  $\Delta T_{lm}$  é diferença de temperatura média logarítmica.

Através do método da Eficiência de NUT (Número de Unidades de Transferência) é possível calcular o quão eficiente é a troca térmica. Segundo Çengel & Ghajar (2011), a taxa de transferência de calor real se dá pela influência da efetividade de cada equipamento, o qual se relaciona intimamente com NUT, podendo ser interpretado como um fator de correção do cálculo do coeficiente global da transferência de calor para análise real de trocadores. Sendo assim, a Equação 5 contém a fórmula para o cálculo do NUT.

Onde a variável  $\varepsilon$  é a efetividade do trocador, e  $C$  é a taxa entre a capacidade térmica máxima e mínima dos fluidos. Assim, a efetividade ( $\varepsilon$ ) pode ser calculada pela relação entre o

calor real que ele trocou no experimento ( $Q_{real}$ ), e o calor máximo que o equipamento poderia trocar ( $Q_{máx}$ ), o qual é calculado relacionando a menor capacidade térmica ( $C_{min}$ ) entre o fluido quente e frio e maior diferença de temperatura possível entre os fluidos pela equação. A Equação 6 contém a fórmula para o cálculo da efetividade do trocador.

$$NUT = \frac{1}{C-1} \ln \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon C-1} \quad (5) \quad \varepsilon = \frac{Q_{real}}{Q_{máx}} \quad (6)$$

## 2.3 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

O CFD utiliza de métodos numéricos para resolução das equações de conservação e a aplicação de um método numérico também pode ser dividida em três etapas principais, que são: pré-processamento, processamento e pós-processamento. Na etapa de pré-processamento, define-se o domínio geométrico, e posteriormente é feita a discretização do domínio, formando assim a malha (LIMA, 2005). Na fase de processamento, aplica-se um *solver* baseado no modelo numérico para obtenção das grandezas de interesse (velocidade, pressão, temperatura). E na etapa de pós-processamento os resultados são analisados para se verificar a validade do modelo numérico, através de um comparativo com resultados experimentais (LIMA, 2005).

As malhas a serem geradas podem possuir diferentes formatos, tais como, triangular, quadrilátero, tetraédrico, hexaédrico, piramidal e prismático, sendo que, dentro de uma mesma malha pode-se ter várias formas de elementos. A qualidade dos resultados obtidos está diretamente ligada ao número de células da malha, entretanto conforme há um aumento do número de células também há um aumento do custo computacional envolvido no processo (VERSTEEG & MALALASEKERA, 2007). A qualidade de uma malha também pode ser verificada utilizando-se de alguns parâmetros, os mais utilizados são *Aspect Ratio*, *Skewness* e *Jacobian Ratio*.

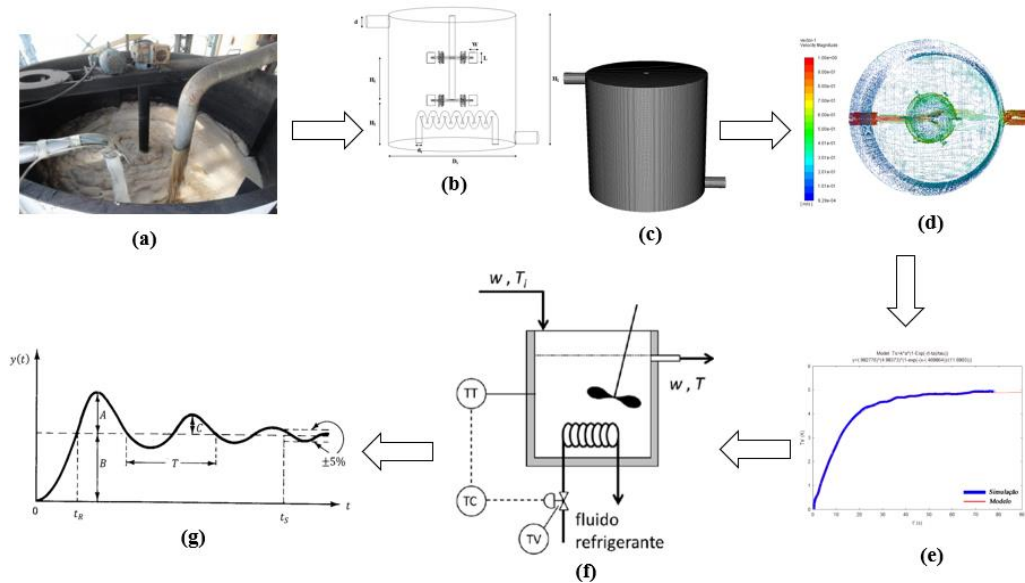
A razão de aspecto é definida como a razão entre a maior e menor aresta de um elemento e quanto mais próximo essa razão estiver de um, melhores são os resultados da simulação. O *Skewness* é definido como o desvio do vetor que conecta o centro dos volumes vizinhos e o centro da face, essa propriedade varia de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 0, menor é a deformação do elemento (MOHAMMADI, 2011). E altos valores de razão jacobiana, indica que as células não são confiáveis do ponto de vista computacional (DILL, 2011).

## 3. METODOLOGIA

A Figura 2 apresenta um fluxograma com a sequência de passos para execução do trabalho.



**Figura 2:** Fluxograma da sequência de passos para conclusão do projeto.



Fonte: SANTOS (2016), CAMPANI (2020).

As dornas de fermentação (a) apresentam variações em sua temperatura, desta forma, necessitam de um sistema de controle para manter a temperatura no *set-point* desejado. Assim, o primeiro passo desse projeto consiste no dimensionamento completo do tanque de agitação, incluindo os impelidores. Com as dimensões calculadas, a geometria da dorna de fermentação é construída utilizando o *software* SpaceClaim® (b). Posteriormente, a geometria obtida é exportada ao *software* Meshing® para manufatura da malha computacional (c). Com isso, a simulação é conduzida no *software* FLUENT® (d) e a partir dos resultados obtidos na simulação é construída a curva de resposta em *open-loop* (e). Com essa curva, é possível determinar os parâmetros necessários para sintonia do controlador pela metodologia de Cohen-Coon. Assim, têm-se o sistema de controle da dorna de fermentação sintonizado (f), sendo que o controle de temperatura do tanque é feito utilizando um fluxo de um fluido refrigerante que é controlado por uma válvula. E por fim, utilizando-se o *software* Xcos (Scilab®), obtém-se a curva de resposta do sistema em malha fechada para uma determinada perturbação na alimentação do tanque (g).

### 3.1 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

Para o cálculo do diâmetro do impelidor e dimensionamento do tanque de agitação, foram utilizadas as relações geométricas padrão, conforme apresentadas por Corrêa (2019). Seguindo as recomendações de (TERRON, 2006), o impelidor escolhido foi a Turbina Rushton. Um béquer de vidro Pyrex® de 1 L foi adotado como tanque de agitação. Com isso, foi feito o dimensionamento da dorna de fermentação laboratorial com agitação mecânica, e partir disso, foi obtido as seguintes dimensões representadas na Tabela 2.

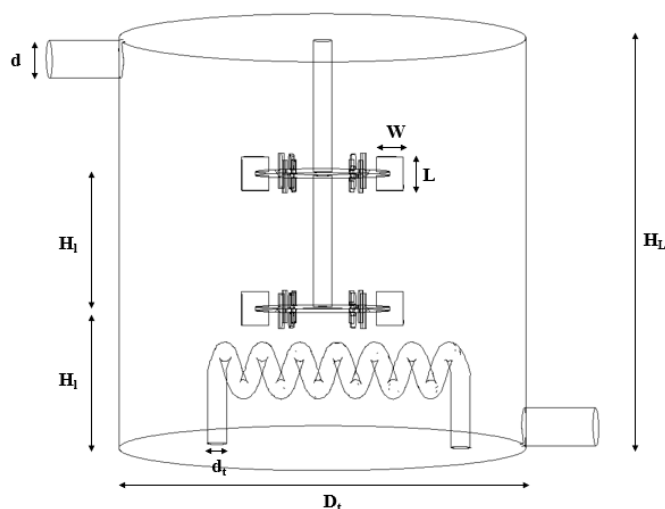
Utilizando essas dimensões foi construído a geometria do equipamento utilizando o *software* SpaceClaim®. A Figura 3 contém a geometria construído com a localização de cada dimensão representada na Tabela 2. Vale ressaltar que o diâmetro da entrada e saída do tanque ( $d$ ) e o diâmetro de entrada e saída do trocador de calor ( $d_i$ ) são iguais a 10 mm e 5 mm, respectivamente.

**Tabela 2:** Dimensões da dorna e do agitador mecânico.

$D_t$ (mm)	$D_i$ (mm)	$H_L$ (mm)	$H_1$ (mm)	$L$ (mm)	$w$ (mm)	$D_1$ (mm)
108	36	108	36	9	7,2	27

Fonte: Os autores.

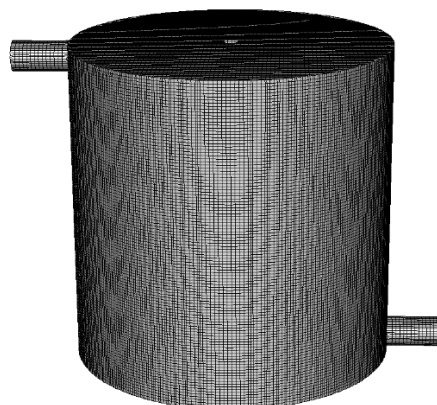
**Figura 3:** Geometria da dorna de fermentação com agitação mecânica.



Fonte: Os autores.

Posteriormente a construção da geometria, a mesma foi exportada ao *software* Meshing® da ANSYS, para manufatura da malha. Assim, foi construído uma malha com 795.284 células, para isso, o tamanho dos elementos foi definido em 0,0018 m. A malha manufatura é constituída de elementos hexaédricos, para isso, foi utilizado o método *Cartesian*. A Figura 4 contém a representação da malha.

**Figura 4:** Malha da dorna de fermentação.



Fonte: Os autores.

Antes da transferência da malha do Meshing<sup>®</sup> para o FLUENT<sup>®</sup>, deve-se atribuir a cada face um tipo de fronteira, para que, as mesmas estejam aptas a receberem as condições de contorno necessárias para posterior simulação. No Meshing<sup>®</sup> é criada a região, para que depois no FLUENT<sup>®</sup> seja definido a natureza da região criada. As faces externas da dorna foram definidas como *wall*, a face da entrada do tanque foi definida como *velocity-inlet*, a face da saída do tanque foi definida como *pressure-outlet* e as faces do impelidor também foram definidos como *wall*, entretanto no caso do impelidor, essas paredes foram definidas como móveis, possuindo uma velocidade angular de 1500 rpm. A Tabela 3 contém as condições iniciais e de contorno para a simulação da dorna de fermentação com agitação mecânica.

**Tabela 3:** Condições iniciais e de contorno da simulação CFD.

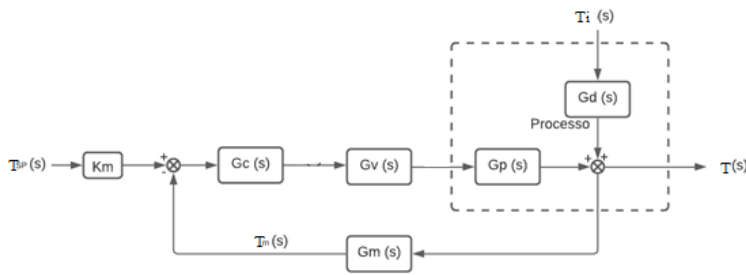
• Simulação 3D	
• Regime Transiente	
• Pressão atmosférica (101325 Pa)	
• Velocidade do líquido quente: 1,0048 m/s	
• Velocidade do líquido frio: 2,0096 m/s	
• Método de acoplamento Pressão-Velocidade: SIMPLE	
• Método de discretização do momento: <i>Second Order Upwind</i>	
• Método de discretização da Pressão: <i>Second Order</i>	
• Método de discretização da Energia: QUICK	
• Fatores de relaxação	<i>Pressure = 0,3</i> <i>Density = 1</i> <i>Body Force = 1</i> <i>Momentum = 0,1</i> <i>Energy = 1</i>
• Critério de Convergência = balanço de energia $10^{-6}$ e demais $10^{-3}$	
• <i>Time-step size = <math>10^{-6}</math> a <math>10^{-4}</math></i>	

**Fonte:** Os autores.

### 3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO SISTEMA

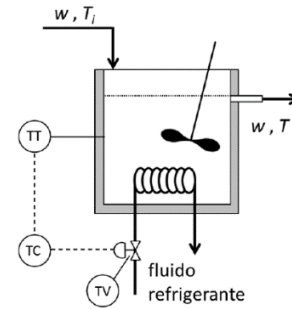
O objetivo quantitativo do controlador é manter a temperatura da dorna em um *set-point* e o objetivo qualitativo é suprimir a influência de perturbações externas, visto que é preciso manter a temperatura da dorna fermentativa para manter a integridade das leveduras do processo. Para isso, a proposta dada é a utilização de um trocador de calor por onde passa um líquido refrigerante, o qual irá retirar calor do mosto. O sistema irá controlar a vazão desse fluido refrigerante por um controle por retroalimentação (*feedback*). Já a configuração de controle é do tipo *Single-Input Single-Output* (SISO), visto que, somente uma variável é manipulada e controlada. O diagrama de blocos do sistema proposto está representado na Figura 5, mostrando todos os componentes e a sequência de operações do processo descrito anteriormente e a Figura 6 representa um esquema do sistema:

**Figura 5:** Diagrama de blocos do sistema proposto.



Fonte: Os autores.

**Figura 6:** Representação do sistema a ser controlado.



Fonte: Os autores.

O sistema é composto por um tanque com vazão de entrada e saída  $w$ , sendo, portanto, uma alimentação contínua. A temperatura da corrente de entrada é  $T_{q,ent}$  e da corrente de saída é  $T_{q,sai}$ . Será necessário manter a temperatura constante para a atuação das leveduras, logo a vazão do fluido refrigerante ( $m_f$ ) do trocador de calor será a variável de interesse manipulada. Assim sendo, no controle de temperatura da dorna em questão, tem-se como variável de entrada manipulada a vazão ( $w$ ) e variável de entrada de perturbação a temperatura ( $T_{q,ent}$ ). Já quanto a variável de saída controlada tem-se a temperatura  $T_{q,sai}$ .

Neste sistema a temperatura é aferida diretamente pelo medidor, em seguida comparada com o *set-point* no controlador, que por sua vez envia um comando para o atuador (válvula), o qual modificará a variável manipulada (abertura da válvula) de modo a levar a variável controlada ao valor do *set-point*, ou próximo a ele. Para isso, será utilizado o modelo de controle de um Controlador Proporcional Integral (PID). Esse modelo elimina o *off-set* e reduz oscilações, sendo o mais estável e o de menor tempo de atraso.

Para obter a função de transferência do processo, deve-se propor a equação do balanço de massa e energia, linearizar as equações e aplicar Laplace. Assim, obtém-se as funções  $G_d$ , que é o termo que acompanha a variável de perturbação e a função de transferência  $G_p$  relacionada ao processo. As funções de transferência do medidor, do atuador e do controlador,  $G_m$ ,  $G_v$  e  $G_c$ , respectivamente, serão propostas de acordo com as constantes de ganho e de tempo calculadas com os parâmetros fornecidos pelo medidor e atuador.

Partindo do balanço de energia no tanque e considerando: volume da dorna ( $V$ ), vazão ( $w$ ), calor específico ( $C_p$ ) e massa específica ( $\rho$ ) dos fluidos constantes, encontra-se a Equação 7. Em que,  $m_q$  representa a vazão de fluido quente (mosto) e  $Q$  representa a troca de calor entre a dorna e a serpentina e pode ser obtido pela Equação 8. Sendo que  $Cr$  é a razão entre as taxas de capacidade caloríficas e pode ser considerado como zero pois a temperatura do mosto (lado quente do trocador) é uniforme.

$$\rho V C_p \frac{dT_{q,sai}}{dt} = \dot{m}_q C_p (T_{q,ent} - T_{q,sai}) + Q \quad (7)$$

$$Q = \left\{ \frac{1 - \exp(-NUT(1-Cr))}{1 - Cr \exp(-NUT(1-Cr))} \right\} C_{min} (T_{q,ent} - T_{f,ent}) \quad (8)$$

Substituindo as considerações citadas e realizando as devidas simplificações nas Equações 7 e 8, tem-se a Equação 9. Linearizando-a, aplicando Laplace e isolando  $T_{q,sai}$  é possível chegar na Equação 10.

$$\frac{dT_{q,sai}}{dt} = \frac{\dot{m}_q}{\rho V} (T_{q,ent} - T_{q,sai}) + \frac{\dot{m}_f}{\rho V} (T_{q,ent} - T_{q,sai}) - \frac{\dot{m}_f}{\rho V} (T_{q,ent} - T_{q,sai}) e^{\frac{-UA}{\dot{m}_f C_p}} \quad (9)$$

$$T_{q,sai}(S) = \left( \frac{\frac{\dot{m}_q + \dot{m}_f - \dot{m}_f e^{\frac{-UA}{\dot{m}_f C_p}}}{\rho V}}{S + \frac{\dot{m}_q}{\rho V}} \right) T_{q,ent}(S) - \left( \frac{\left( \frac{T_{q,ent} - T_{q,sai}}{\rho V} \right) e^{\frac{-UA}{\dot{m}_f C_p}}}{S + \frac{\dot{m}_q}{\rho V}} \right) \dot{m}_f(S) \quad (10)$$

E assim temos a função de transferência do processo (Equação 11), a qual acompanha a variável manipulada ( $m_f$ ), e a função transferência relacionada a perturbação  $T_{q,ent}$  (Equação 12). É necessário encontrar então as funções de transferência dos demais elementos do sistema. Considerando que a dinâmica do atuador e do medidor são de primeira ordem, tem-se as Equações (13) e (14). Sendo,  $k_v$  e  $k_m$  são constantes de ganho estacionário do atuador e medidor,  $\tau_v$  e  $\tau_m$  são as constantes de tempo dos mesmos elementos. Como o sistema não permite *offset* e trata de um sistema lento, o controlador é Proporcional-Integral-Derivativo (PID) e então a função de transferência do controlador é representada pela Equação 15.

$$G_p = \left( \frac{\left( \frac{T_{q,ent} - T_{q,sai}}{\rho V} \right) e^{\frac{-UA}{\dot{m}_f C_p}}}{S + \frac{\dot{m}_q}{\rho V}} \right) \quad (11) \quad G_d = \left( \frac{\frac{\dot{m}_q + \dot{m}_f - \dot{m}_f e^{\frac{-UA}{\dot{m}_f C_p}}}{\rho V}}{S + \frac{\dot{m}_q}{\rho V}} \right) \quad (12)$$

$$G_m = \frac{k_m}{\tau_m s + 1} \quad (13) \quad G_v = \frac{k_v}{\tau_v s + 1} \quad (14) \quad G_c = \frac{k_c}{\tau_c s + 1} \quad (15)$$

A partir dos valores dos parâmetros do controlador PID obtidos anteriormente, a malha de controle de temperatura foi implementada utilizando-se o *software* Xcos (Scilab®). Posteriormente, simulou-se, via CFD, o processo para uma variação de 10°C no *set-point* da temperatura, empregando os parâmetros sintonizados pelo método de Cohen-Coon ( $K_c$ ,  $\tau_D$  e  $\tau_I$ ) e as funções de transferência ( $G_p$ ,  $G_v$  e  $G_m$ ) obtidas na etapa de modelagem matemática. Por fim, obteve-se a curva de resposta, na qual foram analisados a dinâmica de resposta da temperatura, o sinal de controle e os critérios de desempenho relevantes. Ou seja, utilizando-se o *software* Xcos (Scilab®), obteve-se a curva de resposta do sistema em malha fechada para uma determinada perturbação na alimentação do tanque.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 SIMULAÇÕES CFD

#### 4.1.1 QUALIDADE DA MALHA

Para analisar a qualidade da malha manufaturada, foram utilizados os parâmetros de *Aspect Ratio*, de *Skewness* e *Jacobian Ratio*. A Tabela 4 contém o valor mínimo, máximo, médio e desvio padrão para os três parâmetros analisados.

**Tabela 4:** Resultados de qualidade da malha com 795.284 células.

	<i>Aspect Ratio</i>	<i>Skewness</i>	<i>Jacobian Ratio</i>
<b>Mínimo</b>	1,0	1,3E-10	1,0
<b>Máximo</b>	12,2	1,0	882,6
<b>Média</b>	1,4	0,03	1,7
<b>Desvio padrão</b>	0,2	0,14	8,0

**Fonte:** Os autores.

Analisando os valores de *Aspect Ratio*, *Skewness* e *Jacobian Ratio* obtidos para a malha manufaturada, é possível concluir que a malha gerada, em geral, possui uma boa qualidade, em relação ao número de células utilizadas, essa análise pode ser efetuada observando o valor médio obtidos para os três parâmetros analisados, tendo em vista, que a razão de aspecto e a razão Jacobiana estão relativamente próximos da unidade e o *Skewness* está relativamente próximo da nulidade.

Analisando os valores mínimos obtidos, também pode-se concluir que a malha possui elementos com a mais alta qualidade, entretanto observando os valores de máximos obtidos, pode-se constatar que a malha manufaturada também possui elementos de má qualidade, porém em menor quantidade. E analisando os desvios padrões, pode-se concluir que há uma dispersão considerável dos valores, principalmente analisando a razão Jacobiana.

#### 4.1.2 - COEFICIENTE GLOBAL DE TROCA TÉRMICA

Após a finalização da modelagem, e a comprovação de que a malha estava satisfatória, foi possível realizar as simulações via CFD para obter os valores necessários para calcular o coeficiente global de troca térmica (U), o qual será necessário para a obtenção das funções de transferência. A Tabela 5 a seguir mostra os dados obtidos através da simulação e a Figura 7 contém o perfil de temperatura da dorna de fermentação.

**Tabela 5:** Resultados obtidos via simulação no FLUENT®.

	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
<b>A</b>	m <sup>2</sup>	0,00398
<b>Q</b>	W	80,0027



$T_{q,ent}$	K	30,0000
$T_{q,sai}$	K	29,6644
$T_{f,ent}$	K	14,9999
$T_{f,sai}$	K	15,4921

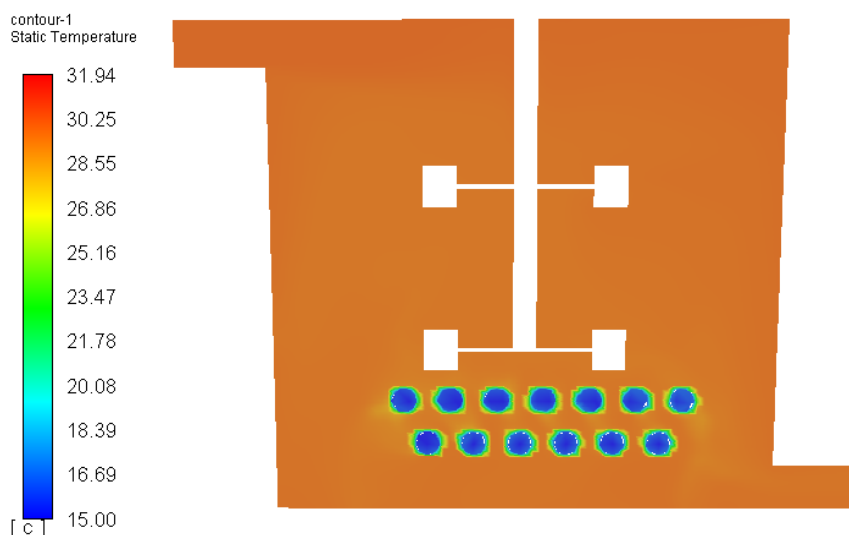
**Fonte:** Os autores.

Onde, A é a área da dorna, Q é a taxa total de transferência de calor,  $T_{q,ent}$  e  $T_{q,sai}$  são as temperaturas do fluido quente na entrada e na saída, respectivamente e, por fim,  $T_{f,ent}$  e  $T_{f,sai}$  são as temperaturas do fluido frio na entrada e na saída, respectivamente.

Analisando a Figura 7 pode-se observar que a variação de temperatura do fluido quente e frio é baixa ao longo da dorna de fermentação, isso pode ser explicado devido à alta velocidade angular empregada no sistema, tornando a temperatura no tanque praticamente constante, validando a hipótese de mistura perfeita que foi empregada para a resolução da modelagem matemática.

Após obter estes resultados, foi possível encontrar o U, utilizando a Equação 4, para um sistema concorrente, e associado a ele, realizando a aplicação do método DTML, através da Equação 3. A Tabela 6 a seguir apresenta os valores das variações de temperatura para o cálculo do DTML e também o valor do coeficiente global de troca térmica obtido.

**Figura 7:** Perfil de temperatura da dorna de fermentação.



**Fonte:** Os autores.

**Tabela 6:** Cálculo do DTML e obtenção do U.

	Unidade	Valor
$\Delta T_1$	K	15,000017
$\Delta T_2$	K	14,172272
$\Delta T_{lm}$	K	14,582229
U	W/m <sup>2</sup> K	1378,3022

**Fonte:** Os autores.

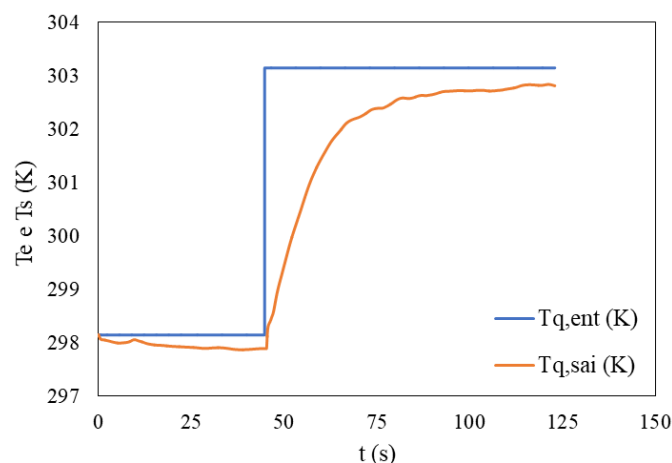
Pode-se observar que o coeficiente global de troca térmica possui um valor aceitável para um trocador de calor água-água, de acordo com Almeida (2007), e este coeficiente foi utilizado na obtenção das funções de transferência do sistema, conforme poderá ser observado na Seção 4.3.

#### 4.1.3 CURVA DE RESPOSTA DO SISTEMA

Após definir o critério de desempenho para o processo, foi possível modelar a curva de resposta do sistema em malha aberta frente a uma variação degrau no sinal de controle. E este comportamento pode ser observado na Figura 8. Em que, a curva  $T_{q,ent}$  mostra a perturbação degrau que ocorreu na temperatura de entrada do fluido quente e a curva  $T_{q,sai}$  mostra a resposta do sistema perante esta variação na temperatura de saída do fluido quente.

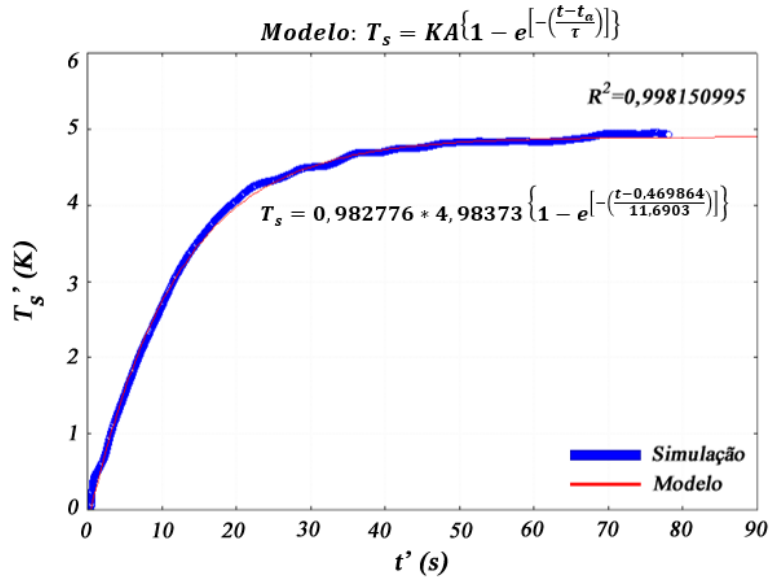
Pode-se observar na Figura 8, que a variação degrau ocorreu em um tempo aproximado de 44,75 segundos, onde a temperatura aumentou de 298,15K para 303,15K, ou seja, um degrau de 5K. E a curva de resposta do sistema mostrou um comportamento similar, porém com uma resposta mais lenta com o formato sigmoidal, conforme já era esperado. Após esta etapa foi preciso aplicar o modelo de 1ª ordem com tempo morto, aplicando a variável desvio. Para então obter um modelo aproximado da curva de resposta do processo, utilizando a Equação 2, ou seja, uma regressão não-linear. Para confeccioná-la utilizou-se o *software Statistic*® 7, sendo a modelagem obtida representada na Figura 9.

**Figura 8:** Variação degrau no sinal de controle.



Fonte: Os autores.

**Figura 9:** Curva de resposta do sistema sintonizada.



A partir da Figura 9, pode-se observar que a curva de ajuste do sistema foi realmente satisfatória, mostrando que a curva de resposta do modelo está próxima da curva de resposta da simulação. Para comprovar esta afirmação, observou-se o  $R^2$  deste modelo, onde o  $R^2$  foi de aproximadamente 0,998, ou seja, bem próximo da unidade, indicando que o modelo se ajusta à simulação. E os parâmetros necessários para a sintonia do controlador pela metodologia de Cohen-Coon estão expressas na equação obtida na regressão não linear e representada na Figura 9.

## 4.2 SINTONIZAÇÃO DO CONTROLADOR

Após a obtenção dos parâmetros do modelo através do *software Statistic*<sup>®</sup> 7, foi possível dar início à sintonização do controlador utilizando o método de Cohen-Coon. Mas, antes de aplicar o método, foi necessário realizar alguns cálculos para poder obter os parâmetros deste método. No entanto, a entrada do Scilab<sup>®</sup> não é exatamente os parâmetros  $K_c$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$ . Porém sim uma combinação de esses parâmetros, que são denominados de P, I e D. Sendo que P equivale ao  $K_c$ , o I equivale à razão entre  $K_c$  e  $\tau_I$ , e por fim, o D equivale ao produto entre  $K_c$  e  $\tau_D$ . E a Tabela 7 contém os parâmetros do modelo de Cohen-Coon e os valores que devem ser inseridos no Scilab<sup>®</sup>.

**Tabela 7:** Parâmetros do modelo de Cohen-Coon e inseridos no Scilab<sup>®</sup>.

Parâmetros do Controlador			
Cohen-Coon		Scilab	
$K_c$	7,5083178	<b>P</b>	7,5083178
$\tau_I$	1,13717762	<b>I</b>	6,60259018
$\tau_D$	0,1696201	<b>D</b>	1,27356158

**Fonte:** Os autores.

Logo, após obter os valores a serem aplicados no Scilab® foi possível dar continuidade ao modelamento matemático, conforme pode ser observado na Seção 4.3, e por fim, realizar a implementação no Scilab® com todos os dados obtidos.

### 4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

Através dos dados obtidos via CFD, contidos das Tabelas 5 e 6 e das propriedades físicas da água a 25°C, é possível substituir esses valores nas funções de transferência do processo (Equação 11) e da perturbação (Equação 12). Com isso, é obtido as Equações 16 e 17, que representam as funções de transferência do processo e de perturbação calculadas, respectivamente.

$$G_p = \frac{35,33473}{s+0,047537} \quad (16) \quad G_d = \frac{0,050684}{s+0,047537} \quad (17)$$

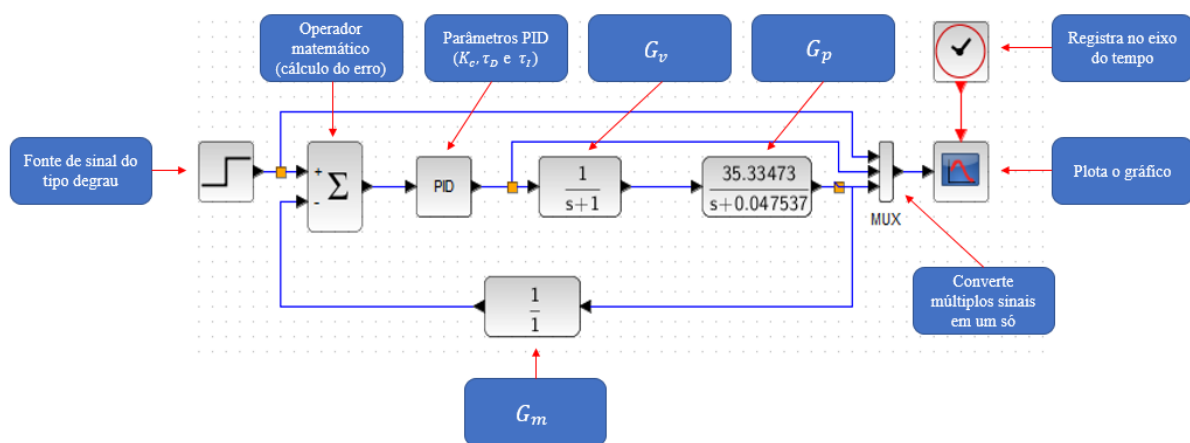
Já para as funções de transferência do atuador e do medidor tem-se que  $k_v$  foi obtido pela razão entre os sinais de saída e de entrada no medidor e  $\tau_v$  é igual a 1. Já constante de tempo do medidor é considerada como zero por possuir uma resposta de saída muito rápida quando comparada ao sistema. Sendo assim, são obtidas as Equações 18 e 19, respectivamente.

$$G_m = 1 \quad (18) \quad G_v = \frac{1}{1+s} \quad (19)$$

### 4.4 IMPLEMENTAÇÃO DO CONTROLADOR

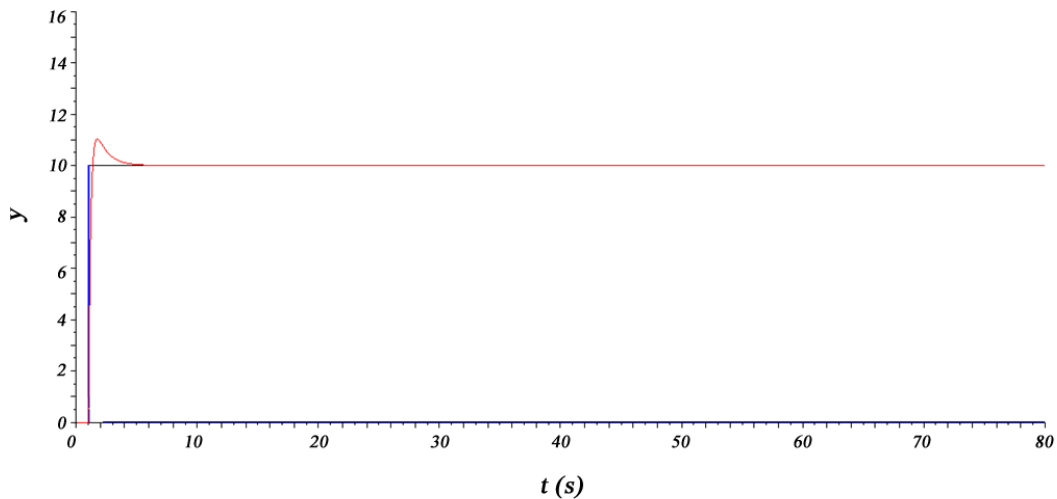
A malha de controle e as funções de transferência de cada bloco do sistema estão representadas na Figura 10. Após a construção da malha, simulou-se a mesma, cuja curva de resposta em sistema fechado é representada na Figura 11.

Figura 10: Malha de controle com detalhamento de cada bloco.



Fonte: Os autores.

**Figura 11:** Curva de resposta obtida para sistema fechado.



**Fonte:** Os autores.

Analisando a Figura 11, observa-se que a resposta obtida se estabiliza rapidamente frente ao degrau aplicado (10 °C). A sobre-elevação (*overshoot*) foi de, aproximadamente, 0,1. Embora o tempo de subida (*rising time*) tenha sido curto (~1,45 s), não houve comportamento oscilatório em torno do *set-point*. Isto se deve à consideração de que a dinâmica do medidor é muito mais rápida que a dinâmica do processo. Existindo apenas um pico, a razão de declínio (*decay ratio*) torna-se nula, além de minimizar significativamente o tempo de resposta (*settling time*) que ficou em torno de 4,7 s. Todos os valores dos critérios de desempenho apresentaram valores baixos, confirmando o comportamento da curva obtida, a qual apresenta ação de controle suave, resposta estável e rápida.

## 5 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o CFD se mostrou uma ótima ferramenta para prever de maneira satisfatória a curva de resposta do sistema em *open-loop*, e conseqüentemente tornando possível a sintonia de controladores pela metodologia de Cohen-Coon sem a parada do processo, que normalmente envolve altos custos para a indústria.

A malha computacional de manufatura apresentou uma boa qualidade, tendo em vista o número de células utilizado, pois apresentou a razão de aspecto e a razão jacobiana próximas da unidade e o *Skewness* próximo da nulidade, indicando baixa distorção dos elementos formados e alta confiabilidade computacional.

Através da simulação, foi possível obter todos os parâmetros necessários para determinação da função de transferência do processo ( $G_p$ ) e da função de transferência da perturbação ( $G_d$ ). E através da geometria do trocador de calor e do impelidor e rotação

utilizados, foi possível validar a hipótese de mistura perfeita para este caso e também foi possível determinar um coeficiente global de transferência de calor dentro dos valores aceitáveis para o sistema água-água segundo Almeida (2007).

Posteriormente à perturbação do tipo degrau realizada na alimentação do tanque, foi obtido uma resposta em *open-loop* conforme previsto pela literatura, possuindo um formato sigmoidal, que é caracterizado por atingir novamente o estado estacionário, após uma perturbação com um determinado tempo de atraso. Outro ponto que vale ressaltar, foi o ajuste obtido através da regressão não linear aos dados da simulação, sendo que foi obtido um coeficiente de correlação extremamente próximo da unidade, indicando um ótimo ajuste do modelo aos resultados obtidos.

Com o ajuste dos parâmetros do controlador PID pela metodologia de Cohen-Coon foi simulado o processo, e foi obtido uma resposta em malha fechada extremamente satisfatória, possuindo um baixo tempo de subida e um baixo *overshoot*, inferior até mesmo ao valor proposto pela metodologia de Cohen-Coon, que é de 0,25. E analisando ainda os critérios de desempenho, outros parâmetros de destaque, foram o *decay ratio*, que foi nulo e o tempo de resposta que foi de 4,7 s, indicando que a resposta apresentou baixíssimas oscilações e uma rápida resposta, perante as perturbações, respectivamente.

Portanto, a utilização do CFD aplicado às metodologias de controle se mostrou uma metodologia com muito potencial para sintonia de controladores, com baixo custo. Tendo em vista, que as paradas de processo envolvem um alto custo se tornando muitas vezes inviável economicamente.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. A. Equipamentos Térmicos: Transferência de Calor – Capítulo 1, Tabela 1.3, p.17. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007. Disponível em: <<http://termo.furg.br/JAA/EqTer/CAP1.pdf>>. Acesso em: 03 de mar de 2021.

CAMPANI, G. J. Controle de Processos da Indústria Química. Universidade Federal de Lavras. 2020.

CAVALCANTI, D. E. S. Estudo fluidodinâmico computacional de um forno piloto rotativo contínuo a gás natural para produção de gesso beta. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/10340/1/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20Danielo%20Em%c3%addio%20de%20Souza%20Cavalcanti.pdf>>. Acesso em 04 mar de 2021.

ÇENGEL, A. Y.; GHAJAR, J. A. Heat and Mass Transfer: Fundamentals and applications. 4. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2011.



COHEN, G. H.; COON, G. A. Theoretical Consideration of Retarded Control. Journal, Trans ASME, vol. 75, Rochester, NY. 1953, p. 827-834.

CORRÊA, L. J. Engenharia Bioquímica. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2020.

DILL, E. H. The Finite Element Method for Mechanics of Solids with ANSYS Applications. New York: CRC Press, 2011.

INCROPERA, F. P.; DE WITT, DAVID P. FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E DE MASSA. 5. ED. RIO DE JANEIRO: LTC, 2002.

SANTOS, M. C. Condução de fermentação etanólica contínua com o uso de antibiótico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Alagoas. Rio Largo, 2016. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/7007/3/Condu%C3%A7%C3%A3o%20de%20fermenta%C3%A7%C3%A3o%20etan%C3%B3lica%20cont%C3%ADua%20com%20o%20uso%20de%20antibi%C3%B3tico.pdf>>. Acesso em 04 mar de 2021.

JUNIOR, G. C. M4-Ajuste de Controladores PID por Resposta Transiente. Controle de Processos da Indústria Química. Departamento de Engenharia. Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2020.

LIMA, R. C. Simulação de Grandes Escalas de Escoamentos Incompressíveis com Transferência de Calor e Massa por um Método de Elementos Finitos e Subdomínios. Dissertação | Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, São Paulo, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/88877>>. Acesso em 04 mar de 2021.

MOHAMMADI, K. Investigation of the Effects of Baffle Orientation, Baffle Cut and Fluid Viscosity on Shell Side Pressure Drop and Heat Transfer Coefficient in an E-Type Shell and Tube Heat Exchanger. 2011. 94 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - University of Stuttgart, Germany, 2011.

ORTIZ, P. R. B. Avaliação da geração térmica e do campo de temperatura na fermentação de cerveja artesanal. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/172044>>. Acesso em 04 mar de 2021.

RIBEIRO, C. A. F.; BLUMER, S. A. G.; HORII, J. Fundamentos de tecnologia sucroalcooleira: tecnologia do açúcar. Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz” – Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, 1999.

TERRON, L. R. Aplicação de agitação nos processos fermentativos. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Poli-USP, 2006. Disponível em: <[http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/agitacao\\_de\\_liquidos/textos\\_on\\_line/7\\_fermentacao/fermentacao\\_3.htm#3-1](http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/agitacao_de_liquidos/textos_on_line/7_fermentacao/fermentacao_3.htm#3-1)>. Acesso em 29 nov. 2020.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The finite volume method. 2 ed. England: Pearson Education Limited, 2007, 503 p.

# CAPÍTULO 13

## APLICAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL EM UM LEITO DE JORRO OPERANDO COM SORGO

Isabela Almodova Aranda, Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

Amanda Lemes Borges, Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

Joyce Maria de Araújo, Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

Karina Kelly Correa Moreira, Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

João Pedro Monzani Nóra, Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

Irineu Petri Júnior, Professor Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras


### RESUMO

O leito de jorro tem diversas aplicações industriais, apresenta um movimento cíclico, uniforme e é caracterizado por promover excelente contato fluido-partícula, com altas taxas de circulação, de transferência de calor e de massa. Prever o comportamento de fluidos que possuem grande complexidade, como é o caso do leito de jorro, é um grande desafio da engenharia. Nesse sentido, a fluidodinâmica computacional (*Computational Fluids Dynamics* - CFD) surge para auxiliar, uma vez que possui custo inferior ao experimental, é mais flexível a mudança de parâmetros e pode disponibilizar informações de regiões no interior do equipamento onde é de difícil análise experimental. Sendo assim, neste trabalho foi realizado um estudo numérico do comportamento fluidodinâmico de partículas de sorgo no interior de um leito de jorro, comparando os resultados com um trabalho e correlações da literatura. Os testes foram realizados por meio do *software* ANSYS, buscando variar a velocidade de entrada do fluido e a massa de sorgo no interior do equipamento, obtendo-se as velocidades de jorro mínimo para validação das técnicas de simulação. Posteriormente, realizou-se a visualização do comportamento fluidodinâmico das partículas do leito de jorro e foi construído curvas características do sistema. Observou-se tanto pelos perfis de fração volumétrica quanto com as curvas características que as quedas de pressão máxima no interior do equipamento ocorrem na velocidade de jorro mínimo. Os resultados obtidos comprovaram que o CFD é uma excelente ferramenta para prever resultados experimentais, visto que a diferença percentual entre os valores de simulação e os valores experimentais não ultrapassaram os 15%. Além disso, a técnica se mostrou muito mais eficaz do que a utilização de correlações clássicas da literatura.

**PALAVRAS-CHAVE:** CFD. Curva característica. Simulação. ANSYS.

### 1. INTRODUÇÃO

O sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) é uma das culturas mais cultivadas no Brasil. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2020), existe uma




estimativa de que a produção de sorgo alcance 2,8 milhões de toneladas. O instituto destaca um crescimento de 6,5% na produção desse grão em relação ao ano anterior. A consolidação da cultura do sorgo no Brasil ocorreu devido ao aumento do consumo *per capita* de proteína animal, principalmente de suínos, aves e bovinos, valorização do sorgo pelas indústrias de rações, desenvolvimento de novos híbridos adaptados à safrinha, expansão do plantio direto e ações efetivas de divulgação do sorgo por agências de pesquisa e produção (SILVA et al., 2015).

Existem várias operações envolvidas no processo e nas etapas de preservação e armazenamento dos grãos de sorgo. A secagem é uma etapa importante no processo da conservação do sorgo, pois reduz o teor de umidade do material, diminuindo o metabolismo e evitando a deterioração (BRITO et al., 2016). A secagem contribui para manter a qualidade do grão, minimizando possíveis perdas de produto.

O leito de jorro é indicado, principalmente, quando as partículas são excessivamente grandes para a técnica de fluidização. Foi desenvolvido em 1955 por Gishler e Mathur ao realizarem a secagem de grãos de trigo. O movimento cíclico das partículas no leito de jorro promove um contato íntimo entre as fases fluida e particulada acarretando em altos coeficientes de transferência de calor e massa, bem como elevada taxa de circulação de partículas.

Assim como o leito fluidizado, o leito de jorro consiste de uma coluna cônica ou cilíndrica com base tronco-cônica. Um fluido é injetado através de um orifício na base da coluna empacotada com partículas. A base cônica promove um aumento na movimentação das partículas e elimina espaços mortos no fundo do leito. Com o aumento da velocidade superficial do fluido ocorrerá o movimento ascendente das partículas, formando uma região de jorro (CREMASCO, 2018). Nessa região de jorro as partículas são arrastadas por transporte pneumático ascendente, formando uma cavidade central de passagem de ar. As partículas na interface entre a região de jorro e anular são arrastadas através desse canal central formado até a região de fonte. Ao atingirem a região de fonte as partículas perdem sua energia cinética caindo na região anular, fazendo um movimento descendente até alcançarem regiões inferiores do leito, caracterizando o movimento cíclico (DUARTE, 2006).

Do ponto de vista fluidodinâmico, um dos principais parâmetros relacionados ao projeto de um leito de jorro é a velocidade mínima de jorro. Segundo Cunha (2008) a velocidade mínima de jorro é a menor velocidade superficial do fluido capaz de romper a estrutura do leito de partículas na região central e formar o jorro, a uma pressão considerada constante. É um



parâmetro que pode depender das características geométricas da coluna e das propriedades do fluido e das partículas. Uma maneira determinar a velocidade superficial do fluido em condições de jorro mínimo é utilizando a equação de Ergun.

Os *softwares* de simulação computacional aparecem como uma opção interessante na predição da fluidodinâmica do fluido e do comportamento das partículas que escoam através de vários equipamentos encontrados em processos químicos. Esses *softwares* são resolvidores de sistemas das equações de conservação, que empregam métodos numéricos para obter campos de velocidades, temperatura, pressão e etc., possibilitando assim avaliar o transporte de uma propriedade de interesse e gerando resultados com alto nível de detalhamento (SANTOS et al., 2009).

O conhecimento da fluidodinâmica de um leito de jorro é fundamental para corrigir suas limitações e aprimorar seu funcionamento. O estudo desse fenômeno era, anteriormente, observado apenas por meio de pesquisas experimentais, no entanto os métodos numéricos surgiram para auxiliar o conhecimento da dinâmica de fluidos. Neste sentido, a Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) surge como uma ferramenta capaz de realizar simulações muito próximas à realidade, com o intuito de minimizar o tempo e os recursos financeiros gastos em experimentos.

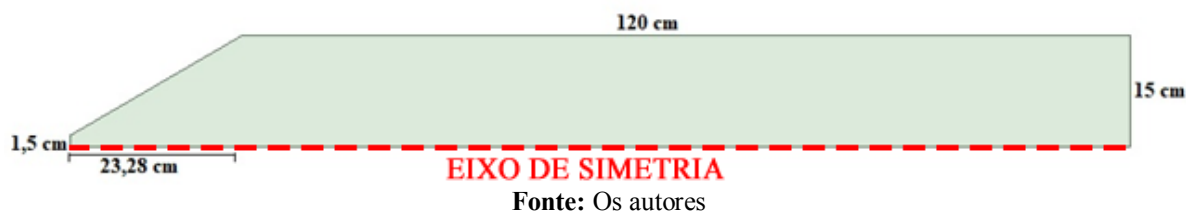
Marini et al. (2002) destaca que o uso do CFD é fortemente afetado pela metodologia numérica empregada e os recursos computacionais, sendo que os dois interagem entre si. Para a fluidodinâmica computacional existem diversos modelos de turbulência implementados, como exemplo pode-se citar o modelo K-Epsilon, o K-Ômega e o RSM. De acordo com Silva (2017), a modelagem RSM apresenta equações diferenciais de transporte para cada componente do tensor de Reynolds, o que confere bastante robustez ao cálculo, tornando-o mais adequado a escoamentos complexos, mas por outro lado, exige maior esforço computacional. Este modelo em questão inclui os efeitos de linhas de corrente curvas, mudanças bruscas na taxa de tensão, escoamentos secundários ou empuxo, quando comparados com os modelos baseados na viscosidade turbulenta (SILVA, 2017).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi aplicar as técnicas de fluidodinâmica computacional em um leito de jorro bidimensional operando com partículas de sorgo, a fim de verificar o comportamento dinâmico das partículas, velocidade mínimo jorro e construir as curvas características variando a massa de no interior do leito. As simulações foram validadas com dados experimentais de Brito et al. (2016) e com correlações da literatura.

## 2. METODOLOGIA

As dimensões do leito de jorro bidimensional utilizado neste estudo estão apresentadas na Figura 1, vale ressaltar que as mesmas foram obtidas no trabalho de Brito et al. (2016). A geometria do leito foi elaborada no *software* SpaceClaim considerando apenas metade da geometria original, pois o leito de jorro é um equipamento com comportamento simétrico, quando operado de forma estável. Assim a simulação do escoamento foi realizada a partir de um eixo de simetria (*axys-symmetric*) para reduzir esforço computacional. A partir da geometria, gerou-se a malha no código Meshing da ANSYS com predominantes quadriláteros. Realizou-se ainda o teste de independência de malha, onde variou-se o número de elementos das malhas para observar até que ponto isso influenciava os resultados.

**Figura 1:** Geometria de metade do leito de jorro utilizado nas simulações.



A simulação foi realizada utilizando o *software* Ansys Fluent 2020R2, em regime transiente e escoamento turbulento Reynolds Stress, este modelo de turbulência é o mais complexo dentro do método RANS, pois utiliza sete equações.

Para modelar o escoamento multifásico, adotou-se o Modelo Euleriano Granular Multifásico, no qual a simulação é realizada tanto para o fluido quanto para fase sólida. De acordo com Brito et al. (2016), a porosidade do sorgo utilizada foi de 0,29, resultando em um limite de empacotamento de 0,71. O ar entra à temperatura de 45°C, sendo necessária a inserção das equações de conservação e energia, utilizando-se a condição adiabática para as paredes. Empregou-se o modelo de arraste de Gidaspow et al. (1992), a qual combina outros dois modelos, o de Ergun (1952) e o de Wen & Yu (1966).

Utilizou-se o método SIMPLE para acoplamento pressão-velocidade, esquema PRESTO! para interpolação de pressão e método *First Order Upwind* para as demais parâmetros. A simulação foi realizada para 10 segundos de operação, o com um *time-step size* de 0,001 segundos, resultando em um número de 10.000 *time-steps*. Para a construção da curva característica, foi realizada a simulação de 6 segundos de operação para cada velocidade de entrada do ar. Foi também estipulado um máximo de 200 iterações/*time-step* e o critério de convergência dos resíduos foi estabelecido na ordem de  $1 \times 10^{-3}$  para todos os parâmetros da simulação.



Variou-se a velocidade de entrada do fluido de um valor um pouco menor que a velocidade de jorro mínimo experimental até um valor um pouco maior que a velocidade de jorro mínimo encontrada nas simulações, inicialmente para obter a velocidade de jorro mínimo e posteriormente para realizar a construção da curva característica e observar o comportamento fluidodinâmico do jorro. As partículas de sorgo foram dispostas na região cônica do leito, por meio da função *Patch*, e foram variadas as massas das partículas para estudar a influência dessa variação no comportamento fluidodinâmico do leito.

Os dados de pressão para construção da curva característica foram obtidos a partir da média e do desvio padrão do último segundo de operação, dessa forma foram obtidos 1000 dados para cada simulação.

A linguagem *Visual Basic for Application*, presente no Excel do pacote *Microsoft Office* foi empregada para cálculos teóricos da velocidade de jorro mínimo e para a determinação da queda de pressão máxima. Dentro dos programas foram inseridas as correlações de Ergun e Ergun Modificada para cálculos de velocidade mínimo jorro e a correlação de Becker, para cálculo de queda de pressão máxima, as mesmas são apresentadas na Equação 1, 2 e 3, respectivamente

$$150 \left[ \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \right] \frac{\mu}{(\phi d_p)^2} v_{jm} + 1,75 \left( \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \right) \frac{\rho}{(\phi d_p)} v_{jm}^2 = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho)g \quad (1)$$

$$\frac{d_p v_{jm} \rho}{\mu} = \left[ 28,7^2 + 0,0494 \left( \frac{d_p^3 \rho (\rho_p - \rho) g}{\mu^2} \right) \right]^{0,5} - 28,7 \quad (2)$$

$$-\Delta P_{m\acute{a}x} = (\rho_p - \rho)(1 - \varepsilon_{jm})gH_{jm} \quad (3)$$

Em que,  $\varepsilon_{mf}$  é a porosidade na mínima fluidização,  $\mu$  é a viscosidade do fluido (kg/m.s),  $\phi$  é a esfericidade da partícula,  $d_p$  é o diâmetro da partícula (m),  $v_{jm}$  é a velocidade de jorro mínimo (m/s),  $\rho$  é a massa específica do fluido (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_p$  é a massa específica do sólido (kg/m<sup>3</sup>) e  $g$  é a aceleração da gravidade (m/s<sup>2</sup>),  $\Delta P$  é a queda de pressão máxima (Pa) e  $H_{jm}$  é a altura do leito equivalente ao jorro mínimo (m).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 TESTE DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA

O teste de independência de malha foi realizado e os resultados de pressão média e desvio padrão para todas as malhas simuladas estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Teste de independência de malha.

Número de células (Malha)	Queda de Pressão Média (Pa)	Desvio Padrão (Pa)
37905	1427,68	310,13



45560	1304,78	48,29
78035	1796,44	360,22
106046	1782,47	390,52
126844	1180,49	182,80
199249	1160,63	186,30
214240	1149,73	91,82

**Fonte:** Os autores.

Observa-se, a partir da Tabela 1, que as três últimas simulações apresentam uma queda de pressão muito próxima, ou seja, a partir de 126.844 células já existe a independência da malha. Logo, optou-se por escolher a malha com 199.249 células para garantir melhor desempenho computacional e baixo erro numérico

Os parâmetros de qualidade de malha, para essa malha escolhida, se apresentaram muito satisfatórios, apresentando uma razão de aspecto média de 1,0056 e razão jacobiana média de 1,0051, ambas muito próxima ao valor ideal igual a 1. Apresentou também um *skewness* médio de 0,0085, muito próximo do valor ideal igual a 0.

### 3.2 VELOCIDADE DE JORRO MÍNIMO

A partir do VBA, e utilizando as Equações de Ergun e Ergun modificada foi possível determinar as velocidades de jorro mínimo. Para a Equação de Ergun o valor encontrado foi de 0,34 m/s, já para a Equação de Ergun Modificada foi obtido o valor de 3,94 m/s. Já no experimento de Brito et al. (2016) as velocidades de jorro mínimo encontradas foram de 14,68 m/s, 18,57 m/s, 22,42 m/s e 26,11 m/s para as massas de 1 kg, 2 kg, 3 kg e 4 kg, respectivamente. Verificou-se que as velocidades teóricas obtidas pelas correlações se distanciaram muito dos valores encontrados no experimento. Como as velocidades de jorro mínimo experimentais aumentam com o acréscimo da carga de sorgo dentro do equipamento, é possível perceber que esse distanciamento tende a aumentar ainda mais. Vale ressaltar ainda, que as velocidades determinadas pelas correlações não levam em conta a variação da massa de sorgo, dificultando que a predição teórica se aproxime da modelagem experimental obtida pelo CFD.

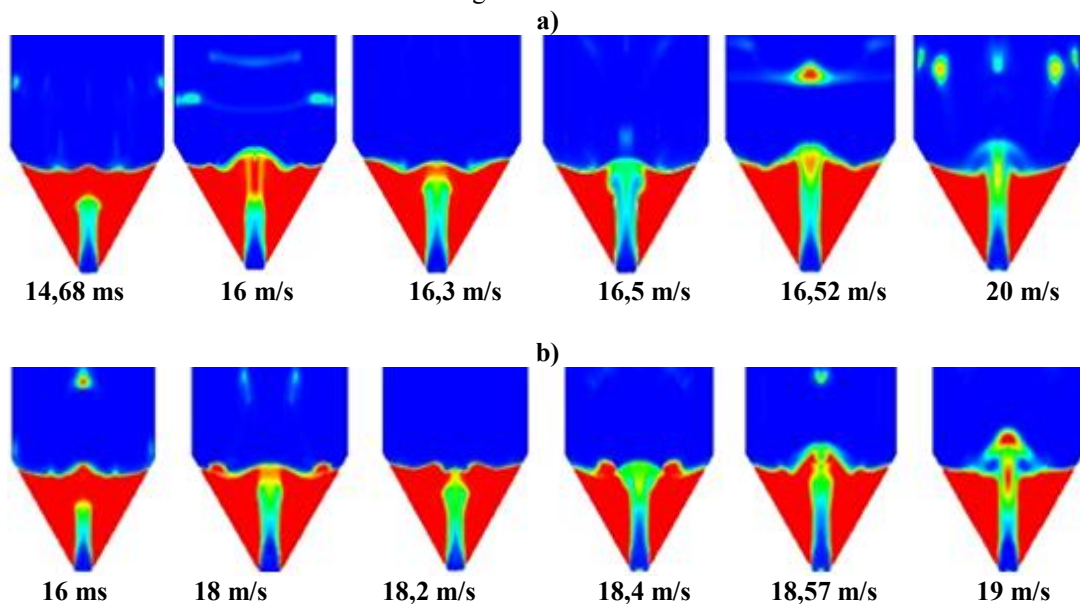
Portanto, pode-se constatar que as equações empregadas para o cálculo das velocidades de jorro mínimo não descreveram adequadamente o comportamento fluidodinâmico do leito de jorro. Comportamento semelhante foi obtido por Rocha e Almeida (2002) ao estudarem a fluidodinâmica de sementes de brócolis em leito de jorro. Os autores utilizaram a equação de Ergun modificada para determinar a velocidade de jorro mínimo e compararam essa velocidade determinada pela equação com a experimental obtida para diferentes cargas de sementes,

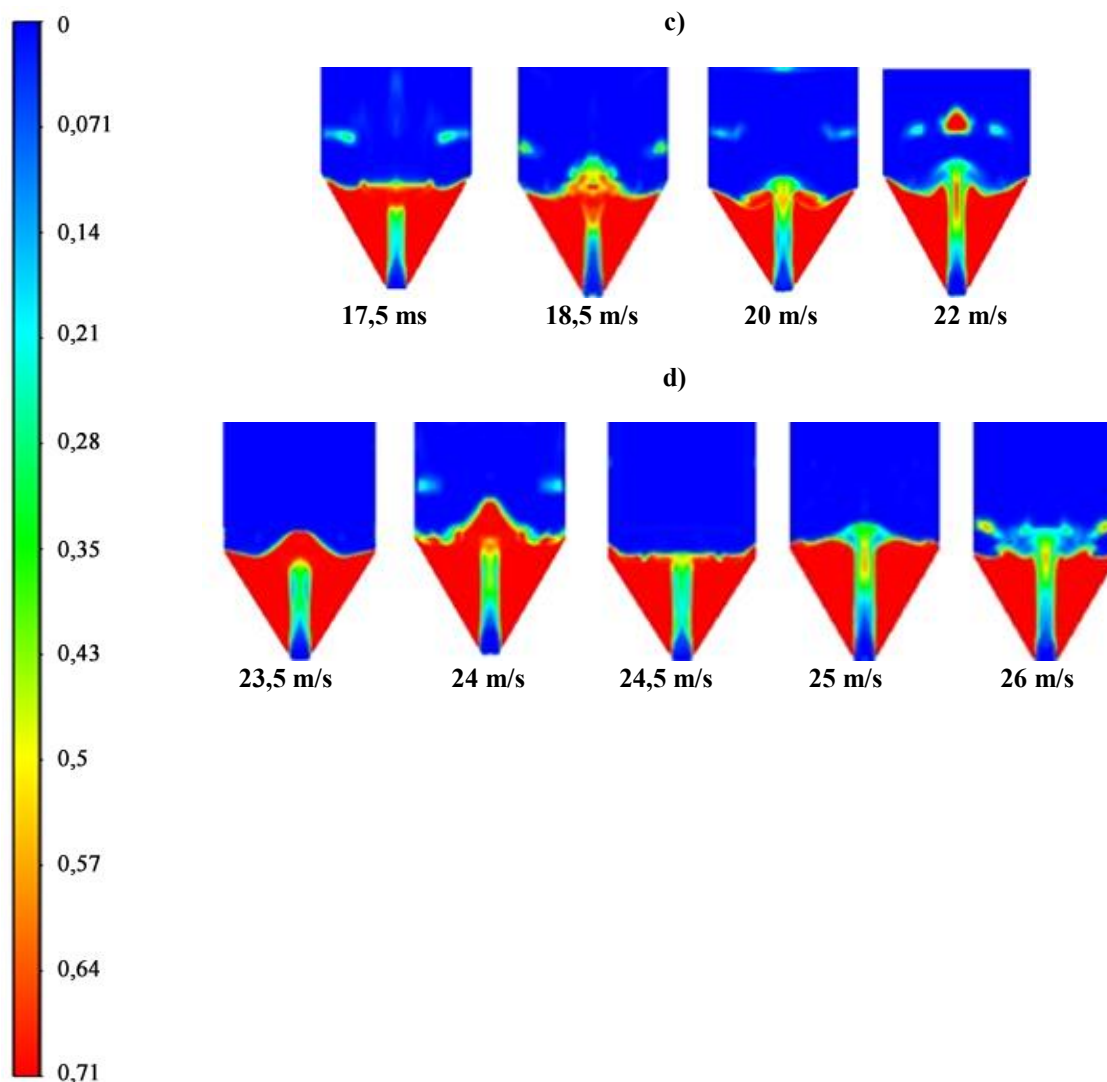
constatando que a velocidade de jorro mínimo teórica se aproximou mais da experimental para a condição de menor carga.

Para a simulação computacional, inicialmente variou-se a velocidade de entrada do ar no leito de jorro, com o intuito de verificar o comportamento das partículas de sorgo no interior do equipamento à medida que a velocidade de entrada do gás aumentava e então obter a velocidade de jorro mínimo. Para ilustrar o comportamento dinâmico das partículas, algumas velocidades de entrada de gás testadas e os seus contornos de fração volumétrica para 1 kg, 2 kg, 3 kg e 4 kg, são apresentadas na Figura 2.

Ao analisar, de forma geral, na Figura 2 é possível encontrar um certo padrão no comportamento fluidodinâmico deste equipamento. Inicialmente em todos os casos não existe ainda a presença de um jorro e as partículas de sorgo causam uma resistência a passagem do gás no interior do leito, que não existiria se o leito estivesse vazio, com livre passagem para o gás. Ao aumentar a velocidade, uma região sem partículas acima da entrada vai aumentando. As partículas que rodeiam essa região são comprimidas contra o material acima, formando um arco compactado, aumentando mais a resistência para o escoamento do gás. Até que finalmente o gás tem força suficiente para romper essa cavidade e fazer os grãos jorrarem, esse momento é denominado jorro mínimo. A partir deste ponto qualquer acréscimo na velocidade do fluido acarretará elevação da altura da fonte de partículas.

**Figura 2:** Fração volumétrica do sorgo no leito de jorro para massas de sorgo de a) 1 kg, b) 2 kg, c) 3 kg e d) 4kg.






**Fonte:** Os autores.

Observa-se a partir da Figura 2 (a) que para massa de sorgho de 1 kg que nas três velocidades iniciais testadas o gás não é capaz de fazer os grãos de sorgho jorrarem. A partir da velocidade de 16,5 m/s, o gás consegue movimentar e fazer os grãos jorrarem, esta velocidade é denominada velocidade de jorro mínimo. De acordo com dados experimentais obtidos no estudo de Brito et al. (2016), a velocidade de jorro mínimo experimental para este equipamento é de 14,68 m/s quando ele opera com 1kg de sorgho, ou seja, um erro de 12,39%.

A velocidade de jorro mínimo no caso onde tem-se 2 kg de sorgho no interior do equipamento, é 18,2 de acordo com os contornos da Figura 2 (b). Enquanto a velocidade de jorro mínimo observada por Brito et al. (2016) para o equipamento operando com 2 kg de sorgho foi de 18,57 m/s, ou seja, um erro relativo de 0,9 % ilustrando o quão próximo da realidade a simulação computacional pode ser.

Brito et al. (2016) observou uma velocidade experimental de jorro mínimo de 22,42 m/s quando foram utilizados 3 kg de sorgho. A partir dos contornos da Figura 2 (c), é possível afirmar



que a velocidade de jorro mínimo obtida na simulação foi de 20 m/s. Assim obteve-se 10,8% de erro nesse caso.

Por último, a simulação de 4 kg representada pelos contornos da Figura 2 (d) mostra uma velocidade de jorro mínimo de 24,5 enquanto o trabalho de Brito et al. (2016) sugere essa mesma velocidade, só que experimental, de 26,11 m/s, ou seja, erro de 4,25%.

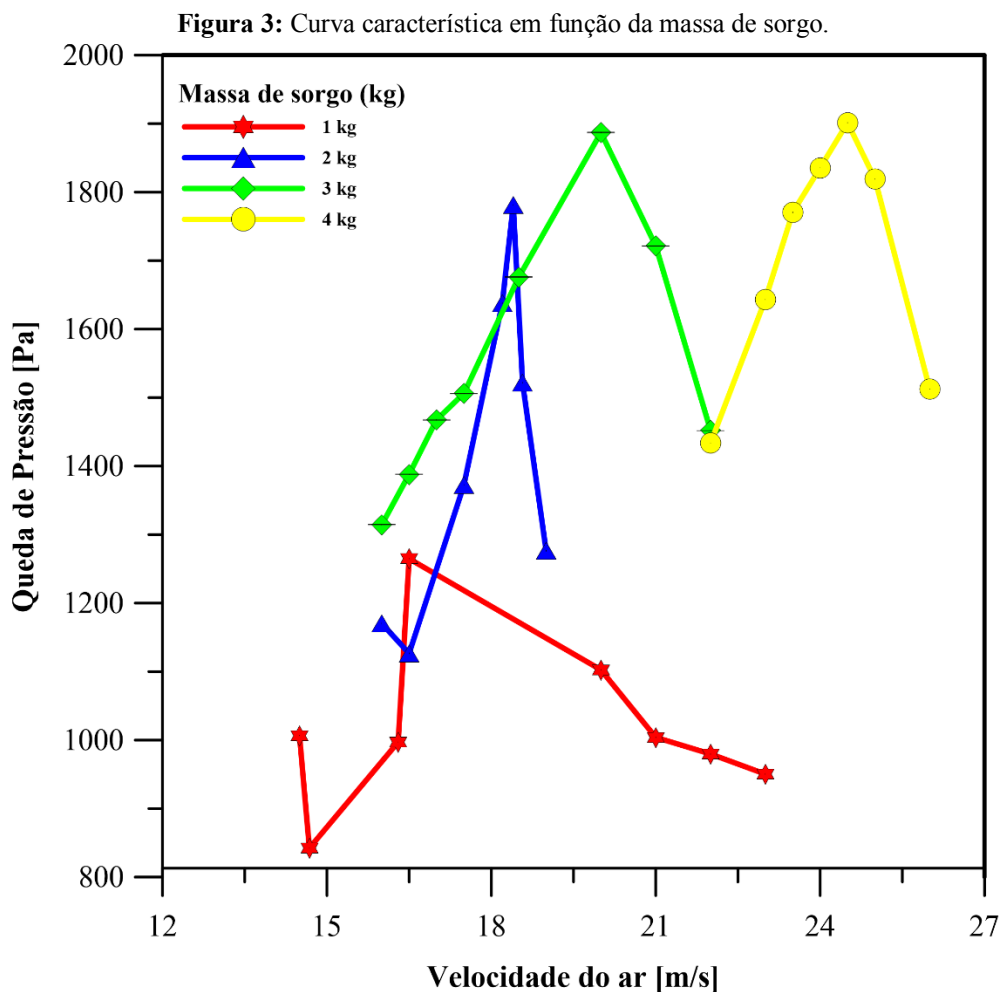
Em primeiro lugar é importante ressaltar que para os quatro casos estudados os resultados foram muito bons, visto que simulações com erro menor que 20% em relação aos valores experimentais são bastante aceitas na literatura. As simulações de 2 kg e 4 kg apresentaram um erro menor, enquanto as de 1 e 3 kg apresentaram um erro um pouco maior. Um fator que contribui com estes erros se relaciona com a, possível, existência de erros experimentais associados ao trabalho de Brito et al (2016).

Para minimizar erros de simulação, sugere-se acrescentar um perfil de velocidade turbulento à entrada do leito, e não um perfil com velocidade constante, caracterizando fielmente o que acontece experimentalmente. Além disso, o uso de uma geometria tridimensional no lugar da geometria bidimensional também poderia ser uma alternativa para obter melhores resultados.

Por fim, ao comparar os resultados encontrados através da simulação com os resultados teóricos obtidos por equações, é notório que o CFD consegue descrever de forma muito mais próxima a realidade do que as equações, uma vez que ele usa diversas interações para solucionar o problema.

### **3.3 CURVA CARACTERÍSTICA**

Na Figura 3 tem-se o gráfico da queda de pressão em função da velocidade para os quatro casos estudados. Estes dados foram obtidos durante as simulações e posteriormente plotou-se o gráfico para entender o comportamento da queda de pressão no interior do leito.



Fonte: Os autores.

Cada ponto de pressão do gráfico da Figura 3 foi obtido considerando uma média que apresenta desvio padrão associado. Em todos os quatro casos estudados observa-se que o comportamento da curva está de acordo com o comportamento de um leito de jorro, conforme exposto por Cremasco (2018). A medida que se aumenta a velocidade do fluido, a queda de pressão aumenta gradativamente até atingir o ponto de mínima fluidização. A mesma se caracteriza por apresentar a máxima queda de pressão no leito, pois é o ponto em que o fluido apresenta maior dificuldade para vencer a resistência das partículas em seu ponto mais alto do leito.

É possível constatar também que quanto maior a quantidade de partículas no interior do equipamento, maior a máxima queda de pressão. Isso pode ser explicado pelo fato de que as partículas causam uma resistência a passagem do gás no interior do leito, que não existiria se o leito estivesse vazio. E quanto mais partículas estiverem presentes, maior a resistência e, conseqüentemente, maior a queda de pressão no interior do leito.

A partir do ponto de mínima fluidização, as partículas deslocadas da região central já são suficientes para provocar um jorro incipiente próximo a superfície do leito, ocasionado redução na queda de pressão, uma vez que o caminho para passagem do gás fica cada vez mais “livre” a medida que a velocidade dele aumenta.

Adicionalmente, realizou-se o cálculo da queda de pressão máxima teórica utilizando a correlação de Becker com o auxílio do VBA. Os resultados para a queda de pressão máxima teórica, bem como o desvio em relação aos resultados obtidos através da simulação podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Desvios relativos de queda de pressão teórico e simulado.

Massa (kg)	$-\Delta P_{\text{máx,teórico}}$ (Pa)	$-\Delta P_{\text{máx,CFD}}$ (Pa)	Desvio relativo (%)
1	1154,071	1264,866	8,759
2	1263,743	1781,155	29,049
3	1320,756	1886,986	30,007
4	1486,405	1901,312	21,822

**Fonte:** Os autores.

Analisando a Tabela 2, verificou-se que o menor desvio de queda de pressão foi obtida para a menor massa de sorgo, demonstrando que essa correlação consegue prever melhor o comportamento desse parâmetro quando são utilizadas menores cargas de material. Comportamento semelhante foi obtido por Neto (2013), ao estudar a secagem de grãos de girassol em leito fixo e em leito de jorro. Ao comparar os resultados de queda de pressão máxima obtidos pela correlação de Becker, com os experimentais para cargas de 1,5; 2 e 2,5 kg, o autor encontrou desvios de 27,7; 29,2 e 37,7%, respectivamente.

Ao realizar uma média dos desvios apresentados na Tabela 4, obteve-se um desvio médio de 22,41%. Segundo Berman & Lavine (2019), as correlações apresentam valores coerentes dentro de suas faixas de aplicação. Entretanto, devido à suas limitações, elas não são perfeitamente ajustadas para a realidade, assim, para a maioria dos cálculos dentro das engenharias, desvios na faixa de 20% devem ser esperados.

#### 4. CONCLUSÕES

Portanto, a variação das quatro massas em questão (1 kg, 2 kg, 3 kg e 4 kg) obtiveram resultados de simulação muito satisfatórios ao comparar com o trabalho de Brito et al (2016), uma vez que todas as massas apresentaram erros menores que 15% para velocidade de jorro mínimo. Em contrapartida as equações de Ergun e Ergun Modificada não descreveram bem o comportamento fluidodinâmico do leito de jorro, uma vez que as velocidades determinadas por



estas equações, não levam em conta a variação da massa de sorgo, dificultando que a predição teórica se aproxime da experimental.

Para a queda de pressão máxima, foi possível notar que em todos os casos, os pontos de máxima queda de pressão ocorriam próximas a velocidade de jorro mínimo, conforme previsto pela literatura. Ao comparar com os valores calculados pela equação de Becker (1961), os resultados apresentaram valores próximos e com desvios médios satisfatórios. A utilização do CFD, de maneira geral, estima melhor os resultados de queda de pressão, sendo mais confiável quando comparada com correlações.

Com isto, foi possível realizar e validar um estudo integral do comportamento fluidodinâmico do leito de jorro, avaliando o comportamento do equipamento para suas diferentes massas de sorgo. Obteve-se resultados adequados nas comparações obtidas pela simulação ao compará-los com dados experimentais. O que demonstrou a eficiência de simuladores e softwares para cálculos da engenharia.

## REFERÊNCIAS

BERMAN, T. L.; LAVINE, A. S. INCROPERA, F. - Fundamentos de transferência de calor e de massa. 8. Rio de Janeiro LTC 2019 1 recurso online ISBN 9788521636656.

BRITO, R. C.; BATISTA, J. M.; PÁDUA, T. F.; FREIRE, J. T.; BÉITEGA, R. Estudo da secagem de sementes de sorgo em leito de jorro. Universidade Federal de São Carlos - XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Fortaleza, 2016

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. 3ª Edição. São Paulo: Editora Blucher, 2018.


CUNHA, F.G. Estudo da extração mecânica de bixina das sementes de urucum em leito de jorro. 2008. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

DUARTE, C.R. Estudo experimental e de simulação da fluidodinâmica e recobrimento em leito de jorro. 2006. 194p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

ERGUN, S.; Fluid flow through packed columns, Chem. Eng. Prog., Vol48(2), 1952, p. 89-94.

GIDASPOW, D.; BEZBURUAH, R.; DING, J.; Hydrodynamics of circulating fluidized beds, kinetic theory approach in fluidization, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization, 1992, p. 75-82

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Em junho, IBGE prevê alta de 2,5 % na safra de 2020. (2020). Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/28224-em-junho-ibge-preve-alta-de-2-5-na-safra-de-2020>. Acesso em: 02 dez. 2020.



MARINI, M.; PAOLI, R.; GRASSO, F.; PERIAUX, J.; E DESIDERI, J. A. (2002). Verification and validation in computational fluid dynamics: the flownet database experience. *Jsm International Journal Series B-Fluids and Thermal Engineering*, 45(1): 15–22.

NETO, A.A.E. Secagem de grãos de girassol em leito fixo e em leito de jorro. 2013. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SANTOS, K.G.; MURATA, V.V.; BARROZO, M.A.S. Three-dimensional computational fluid dynamics modeling of spouted bed, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 87, p.211-219, 2009.

SILVA, A.F.; REZENDE, A.V.; MAY, A.; COELHO, A.M.; MENEZES, C.B.; SILVA, D.D.; BORGHI, E.; MANTOVANI, E.C; TARDIN, F.D.; SANTOS, F.C.; CRUZ, I.; RODRIGUES, J.A.; COTA, L.V.; PIMENTEL, M.A.; NETO, M.M.; VIANA, P.A.; SHAFFERT, R.E.; COSTA, R.V.; MIRANDA, R.A.; MARTINS, S.M. Sorgo granífero: estenda sua safrinha com segurança. Sete Lagoas: EMBRAPA Milho e Sorgo, p. 12, 2015.

SILVA, M. O. M. Determinação de equação para o coeficiente de transferência de massa e o uso da fluidodinâmica computacional (CFD) para canal hidráulico. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Limeira, 2017.

# CAPÍTULO 14

## ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA VIA CFD DE UM TROCADOR DE CALOR CASCO-TUBO

[Andressa de Jesus Braz Carvalho](#), Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

[Gabriela de Brito Pereira](#), Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras

[Irineu Petri Júnior](#), Professor Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de Lavras


### RESUMO

Os trocadores de calor são equipamentos nos quais há transferência de calor entre fluidos que se encontram a diferentes temperaturas. Os trocadores de calor do tipo casco e tubo são os mais utilizados em processos da indústria e seu estudo pode ser feito analiticamente ou por meio de métodos numéricos através da fluidodinâmica computacional. Este trabalho tem como objetivos a construção de um protótipo de um trocador de calor casco e tubo com passe único, realização de experimentos nessa unidade e a comparação dos resultados encontrados experimentalmente com resultados obtidos através de simulações numéricas, considerando modelos de escoamento laminar, turbulento, contracorrente e concorrente. A geometria construída apresentou interfaces entre os tubos e fluidos, dificultando a definição de condições de contorno e sua simulação. A construção da geometria, malha e a simulação foram feitas utilizando o *software* Ansys. Foram coletadas as temperaturas de saída dos fluidos, taxa de transferência de calor, contornos de temperatura e fluxo de calor e vetores de velocidade. Foi feita uma comparação entre as simulações e resultados encontrados da diferença de temperatura média logarítmica e efetividade. Devido ao mau posicionamento dos bocais de alimentação no casco foi possível notar a formação de zonas mortas e de recirculação de fluido. Os resultados experimentais e numéricos apresentaram diferenças resultantes de problemas na construção do protótipo e da imprecisão do cálculo do coeficiente global de transferência de calor, mas ao utilizar o método da efetividade as variações foram menores. As simulações com modelo laminar apresentaram resultados coerentes e ao comparar escoamento contracorrente e concorrente as taxas de transferência de calor foram maiores para o contracorrente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fluidodinâmica Computacional, DTML, Efetividade NUT, Escoamento, Transferência de Calor.

### 1. INTRODUÇÃO

Trocadores de calor são equipamentos nos quais acontece a troca de calor entre dois fluidos que estão em diferentes temperaturas, sem que haja a mistura dos fluidos envolvidos. Têm uma vasta gama de aplicações, desde grandes processos da indústria até no dia-a-dia, em sistemas de aquecimento e ar-condicionado (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).




Existem vários tipos de trocadores de calor que variam de acordo com o objetivo final e os requisitos de transferência de calor. O tipo mais simples é o trocador de calor de tubo duplo, que é constituído por dois tubos concêntricos de diferentes diâmetros, sendo que um fluido circula pelo tubo de diâmetro menor e o outro circula pelo espaço anular entres os dois tubos. Também existe o trocador de calor do tipo placas, que é construído por placas delgadas, que são estreitamente espaçadas nas paredes que separam os dois fluidos. O tipo mais utilizado é o casco e tubos, no qual os tubos estão inseridos em um casco e há o escoamento de fluidos no interior dos tubos e no casco (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

Para a escolha do modelo e dimensionamento de um trocador de calor, devem ser levados em conta diversos fatores como o custo global do processo, características dos fluidos, desempenho térmico, requisitos do processo/condições operacionais, perda de carga, facilidade de manutenção e limpeza e espaço disponível para instalação. Tornando assim bastante complexo seu projeto.

Esse dimensionamento também pode ser feito analiticamente, por meio de equações, porém nesse caso devem ser utilizadas geometrias simples e hipóteses para simplificação dos problemas, fatores que distanciam os resultados do comportamento real do equipamento. Buscando soluções mais exatas e precisas, são empregados métodos numéricos na resolução desses problemas (AGUIAR, 2019). Assim, o emprego de simulações computacionais por meio da *Computational Fluid Dynamics* (CFD) ou fluidodinâmica computacional vem crescendo muito nos últimos anos, já que os modelos e métodos utilizados permitem que os resultados encontrados sejam fiéis à realidade, além de reduzir custos e tempo relacionados a testes experimentais.

Outras abordagens podem ser feitas no estudo de trocadores de calor, porém a literatura carece de dados experimentais de trocadores de calor para serem utilizados em simulações e, nos últimos anos, muitas ferramentas foram aperfeiçoadas e novas surgiram devido ao avanço de *softwares* e tecnologias. A fluidodinâmica permite analisar parâmetros que não podem ser analisados analiticamente, como a distribuição de temperaturas, velocidade dos fluidos, distribuição da pressão ao longo de um equipamento.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivos a construção de um protótipo de trocador de calor do tipo casco e tubo e a realização de experimentos alterando temperaturas de entrada dos fluidos e tipos de escoamento (contracorrente e concorrente). Posteriormente, foi realizada as simulações CFD, em regime laminar e turbulento, com base nos resultados experimentais



obtidos. Além disso, este trabalho visou comparar os resultados experimentais de temperatura e coeficiente global de troca térmica determinado por meio do método da Diferença de Temperatura Média Logarítmica (DTML) e método da efetividade NUT (Número de Unidades de Transferência), com resultados simulados e, assim, verificar o uso de fluidodinâmica computacional.

## **2. METODOLOGIA**

Primeiramente, foi construído um trocador de calor do tipo casco e tubo, que possibilitou a execução de experimentos de escoamentos concorrente e contracorrente dos fluidos. Foram coletadas as temperaturas de entrada e saída dos fluidos quente e frio e as vazões volumétricas de entrada de ambos os fluidos. Foram feitas, também, as análises através da simulação computacional, onde ocorreu a construção da geometria, a geração da malha e a simulação em si, com a definição de regimes de escoamento, condições de contorno, critérios de parada e número de iterações. Esses procedimentos possibilitaram a comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados obtidos através das simulações.

### **2.1 UNIDADE EXPERIMENTAL**

Foi construído um trocador de calor do tipo casco e tubo em que o fluido frio circula no casco, enquanto que nos tubos circula o fluido quente, sendo que para ambos os fluidos o passe é único. O trocador pode operar com o escoamento concorrente ou contracorrente dos fluidos, variando de acordo com a alimentação dos mesmos.

O casco foi feito utilizando um tubo de PVC com 100 mm de diâmetro externo, 1,5 mm de espessura e 499 m de comprimento. Um tampão de PVC foi acoplado em cada extremidade do casco para realizar a alimentação de fluido quente. Cada um dos tampões possuía 100 mm de diâmetro externo, 1,5 mm de espessura e 50 mm de comprimento. Foram utilizados nove tubos de cobre com o comprimento de 499 m, diâmetro externo de 6,35 mm e uma parede de 0,79 mm de espessura, cada um. Foi utilizada uma placa de acrílico de 2 mm de espessura para a confecção de três chicanas. Para a alimentação dos fluidos foram conectados no casco tampões adaptadores de PVC de 20 mm de diâmetro externo e 1,5 mm de espessura.

As chicanas foram feitas no formato da área de seção transversal do tubo de PVC e foi retirada uma área correspondente a aproximadamente 25% da área da chicana para possibilitar a passagem do fluido. Cada chicana estava distante 125 mm entre elas e os tubos de cobre estavam espaçados de acordo com um passe triangular de 60°, com uma distância de 16,2 mm entre os centros de dois tubos.

## 2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A água foi o fluido de trabalho utilizado durante o funcionamento do equipamento, sendo que esta foi alimentada a diferentes temperaturas de forma a representar um fluido quente e outro frio. As alimentações dos fluidos foram feitas com o auxílio de uma mangueira conectada ao adaptador localizado no casco. O casco foi envolto por uma manta térmica, com o objetivo de diminuir as trocas térmicas entre o trocador de calor e o ambiente.

A medição das temperaturas de entrada e saída dos fluidos foi feita com um sensor de temperatura do tipo PT 100. As vazões volumétricas de entrada dos fluidos quente e frio foram medidas em triplicata com um béquer e um cronômetro

Foi possível operar o trocador de calor com os escoamentos contracorrente e concorrente, alterando o sentido percorrido pelo fluido quente nos tubos e foram utilizadas diferentes temperaturas de entrada para os fluidos para fins de comparação.

## 2.3 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

A simulação computacional do trocador de calor foi dividida em três etapas principais, sendo elas: a construção da geometria, a geração da malha e a simulação em si, com a definição de regimes de escoamento, condições de contorno, critérios de parada e número de iterações.

### 2.3.1 GEOMETRIA

Nessa etapa foi utilizado o *software* SpaceClaim 2020 R2 e a geometria foi criada de acordo com as dimensões reais do trocador de calor construído para fins experimentais. Após a finalização da construção da carcaça do trocador de calor foi possível extrair o “volume molhado” do equipamento, que representa o volume ocupado pelos fluidos utilizados no processo, de acordo com o mostrado na Figura 1a. Foi utilizada a ferramenta *Volume Extract*, que, através da seleção das faces e extremidades da carcaça nas quais existe alimentação ou saída de fluido, consegue delimitar o volume no qual há escoamento. Dessa forma é possível delimitar um domínio computacional no qual haverá geração da malha (SANTOS, 2019). O volume molhado pode ser dividido em dois volumes, sendo que em um deles escoo fluido frio e em outro circula fluido quente, como é mostrado na Figura 1b e Figura 1c, respectivamente.

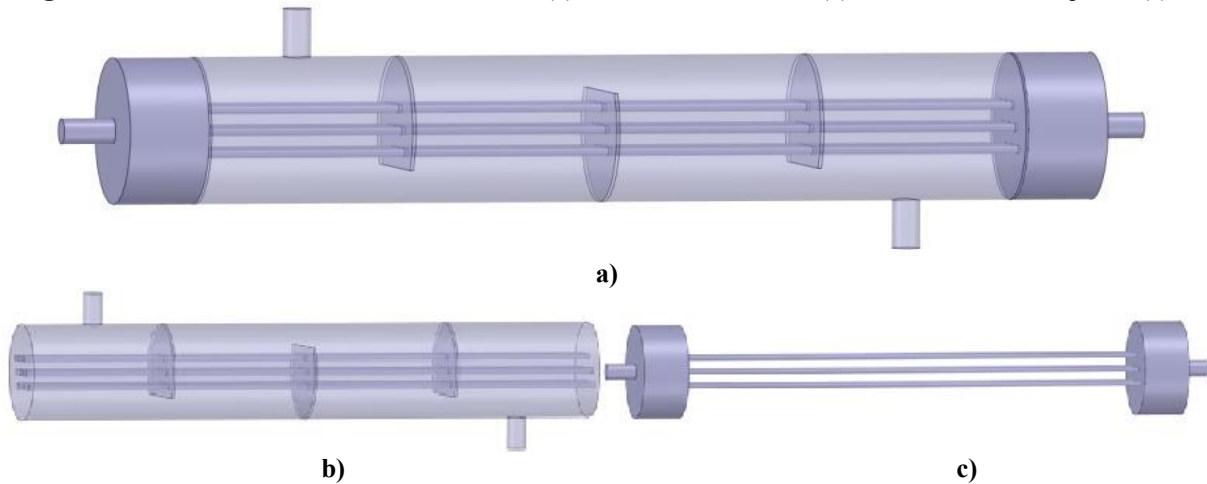
É possível perceber que essa geometria apresenta superfícies de contato (interfaces), ou seja, apresenta paredes que são comuns aos dois fluidos em escoamento. A troca de calor entre os fluidos acontece efetivamente nas interfaces, exigindo que sejam definidas condições



especiais durante a simulação para que ocorra a troca de calor entre o fluido do tubo e o fluido do casco (ANSYS, 2020).

Após a obtenção do volume molhado foi possível gerar a malha e aplicar as equações que regem o movimento dos fluidos e suas condições de contorno.

**Figura 1:** Volume molhado do trocador de calor (a), volume molhado frio (b) e volume molhado quente (c).

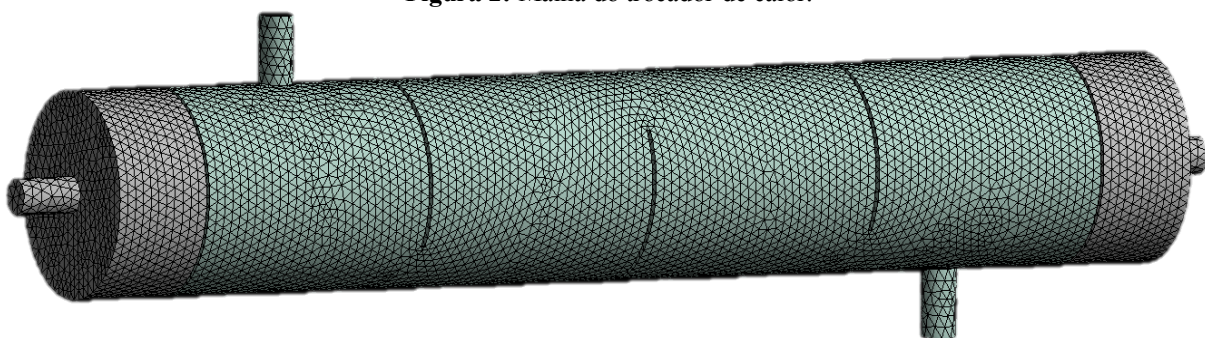


**Fonte:** Os autores.

### 2.3.2 MALHA


O *software* Meshing 2020 R2 foi utilizado para a geração da malha utilizada na simulação computacional. Várias malhas foram geradas, sendo alterados o tamanho e formato das células e também foram avaliadas as propriedades *skewness*, *aspect ratio* e *jacobian* até ser obtida uma malha satisfatória. A melhor malha gerada continha 335.798 células predominantemente tetraédricas como mostra a Figura 2.

**Figura 2:** Malha do trocador de calor.



**Fonte:** Os autores.

Realizando-se a análise de *skewness* de acordo com a distribuição de células da malha gerada, como essa propriedade está relacionada ao desvio do vetor que liga os centros de duas células vizinhas, altos valores de *skewness* afetam a precisão da solução numérica. Nesse caso, a maior parte dos elementos apresentou valores de *skewness* próximos de zero, apresentando um ótimo resultado. A segunda propriedade analisada foi a razão de aspecto, ou *aspect ratio*,



que é a razão entre a maior e a menor aresta de um elemento; quanto mais a razão é próxima de um, melhores são os resultados da simulação. Para a malha gerada os valores para essa propriedade foram bem próximos de um, apresentando um resultado satisfatório. Também foi analisada a propriedade *jacobian ratio*, que diz respeito ao desvio de um elemento em relação ao seu formato ideal. Altos valores dessa propriedade levam a erros computacionais. Dessa forma, para a malha gerada todos os elementos da malha apresentam *jacobian ratio* igual 1, representando o resultado esperado. Analisando todas as propriedades é possível dizer que a malha atinge a qualidade esperada.

### 2.3.3 SIMULAÇÃO

A simulação do trocador de calor foi realizada nas condições de escoamento contracorrente e concorrente dos fluidos, considerando os regimes de escoamento laminar e turbulento. Em todos os casos foi utilizado o *software* Fluent 2020 R2, alterando as condições de contorno e operação do equipamento, modelos e métodos utilizados.

Foram feitas definições do tipo de domínio e inseridos na biblioteca do programa os materiais utilizados, tanto para os fluidos quanto para a estrutura do trocador. Nesse momento, foram incorporadas à solução propriedades do material como densidade, calor específico, condutividade térmica e viscosidade. No sistema estudado foi utilizada a água líquida como fluido frio e quente e os sólidos PVC e cobre no equipamento.

As propriedades das paredes do casco e tubos foram relacionadas com propriedades do PVC e cobre, respectivamente, levando em conta a espessura das paredes e os fenômenos de condução e convecção de calor e desconsiderando a geração de calor. Foi considerado que as trocas de calor ocorreram, efetivamente, na interface gerada entre os fluidos e os tubos, havendo fluxo de calor e mudanças de temperatura.

As condições de entrada dos fluidos foram baseadas nas vazões mássicas (*mass flow inlet*) e temperaturas, enquanto que as condições de saída foram baseadas na diferença de pressão (*pressure gauge*) e refluxo de fluido (*backflow total temperature*) (MOHAMMADI, 2011).

Nas interfaces, foi considerada a condição *coupled wall* que permite que exista a troca térmica. Para isso, foi preciso definir manualmente as condições de interfaces (*interfaces*) no *software*, separando as regiões que as compunham (ANSYS, 2020). Para todas as situações analisadas foram consideradas as condições de contorno, mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Condições de contorno utilizadas na simulação.

Domínio	Tipo	Condições de contorno
Entrada de fluido frio	<i>Mass flow inlet</i>	$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 6,5\text{ g/s}$ (contracorrente) $\dot{m} = 6,5\text{ g/s}$ (concorrente)
Saída do Fluido frio	<i>Pressure outlet</i>	$\Delta P = 0$
Parede do casco	<i>Wall (heat flux)</i>	$q \neq 0\text{ W/m}^2$ $\dot{G} = 0\text{ W/m}^3$ Material: PVC Espessura: 1,5 mm
Entrada do fluido quente	<i>Mass flow inlet</i>	$T = 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 14,8\text{ g/s}$ (contracorrente) $\dot{m} = 11,4\text{ g/s}$ (concorrente)
Saída do fluido quente	<i>Pressure outlet</i>	$\Delta P = 0$
Interfaces	<i>Wall (coupled)</i>	$q \neq 0\text{ W/m}^2$ $\dot{G} = 0\text{ W/m}^3$ Material: Cobre Espessura: 0,79 mm

Fonte: Os autores.

Em que,  $T$  é a temperatura,  $\Delta P$  é a diferença de pressão,  $q$  é a fluxo de calor,  $\dot{G}$  é a geração de calor e  $\dot{m}$  é a vazão mássica.

No total, foram realizadas quatro simulações com diferentes condições, que são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Condições das simulações.

Simulação	Regime		Escoamento dos fluidos
1	Laminar	Estado estacionário	Contracorrente
2	Laminar	Estado estacionário	Concorrente
3	Turbulento	Transiente	Contracorrente
4	Turbulento	Transiente	Concorrente

Fonte: Os autores

Foram utilizados os modelos laminar e turbulento para fins de comparação da qualidade dos resultados obtidos, visto que o modelo turbulento exige maior esforço computacional devido ao maior número de equações e parâmetros envolvidos.

### 2.3.3.1 LAMINAR

Nesse caso, foi utilizado o modelo laminar para o momento e habilitada a equação de transferência de calor (*Energy*). Os métodos de discretização espacial utilizados foram: *Standard* para a *Pressure*, *First Order Upwind* para *Momentum*, *QUICK* para *Energy*, e *SIMPLE* para Acoplamento Pressão-Velocidade (MOHAMMADI, 2011; CHUNG et al., 2011).

Foi feita uma inicialização híbrida, que utiliza interpolações para tornar a inicialização mais eficiente sem a necessidade de mais parâmetros de entrada (ANSYS, 2011). Foram determinadas 100.000 iterações para a resolução do problema, sendo que o problema convergiu com cerca de 2.600 iterações.

### 2.3.3.2 TURBULÊNCIA

Considerando o escoamento dos fluidos em regime transiente, foi utilizado o modelo *Energy* e para a turbulência foi utilizado o modelo  $k - \varepsilon$  que exige uma quantidade modesta de recursos computacionais e por isso é largamente utilizado em problemas relacionados à engenharia e transferência de calor (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Nas condições de contorno de entrada e saída dos fluidos foi considerada a influência da turbulência, considerando o diâmetro hidráulico da alimentação e a intensidade turbulenta. Pelo equacionamento proposto por Ansys (2020), foi possível encontrar um diâmetro hidráulico de 17 mm, 6,88% de intensidade turbulenta para as seções de entrada e saída de fluido frio e 6,67% para as seções de entrada e saída de fluido quente.

Os métodos de discretização espacial utilizados foram: *Standard* para a *Pressure*, *First Order Upwind* para *Momentum*, *Turbulent Kinetic Energy* e *Turbulent Dissipation Rate*, *QUICK* para *Energy*, *First Order Implicit* para *Transient Formulation* e *SIMPLE* para Acoplamento Pressão-Velocidade (MOHAMMADI, 2011; CHUNG et al., 2011).

A inicialização da solução também foi feita de forma híbrida. Foi utilizado um passo de tempo (*time-step size*) de 0,01 segundos e 60.000 *time steps*, totalizando 10 minutos de operação do equipamento.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Durante o procedimento experimental foi possível encontrar os valores de vazão de entrada dos fluidos quente e frio,  $\dot{m}_q$  e  $\dot{m}_f$ , respectivamente, temperaturas de entrada dos fluidos quentes e frio,  $T_{q,e}$  e  $T_{f,e}$ , respectivamente, e temperaturas de saída dos fluidos frio e quente,  $T_{f,s}$  e  $T_{q,s}$ , respectivamente. Os resultados médios e desvios são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Dados experimentais de operação do trocador de calor

		$\dot{m}_q$ (g/s)	$\dot{m}_r$ (g/s)	$T_{q,e}$ (°C)	$T_{q,s}$ (°C)	$T_{f,e}$ (°C)	$T_{f,s}$ (°C)
<b>Contracorrente</b>	<b>Média</b>	14,8	6,5	46	37	20	26
	<b>Desvio Padrão</b>	1,2	0,0	0,0	1,12	0,0	2,0
<b>Concorrente</b>	<b>Média</b>	11,4	6,5	46	36	20	30
	<b>Desvio Padrão</b>	0,6	0,4	0,0	1,2	0,0	2,6

Fonte: Os autores.

Para o cálculo da taxa de transferência de calor a partir dos resultados experimentais pelo método da diferença de temperatura média logarítmica, são consideradas as propriedades da água nas temperaturas de entrada e saída dos fluidos que circulam o interior e o exterior dos tubos, de acordo com Green e Perry (2007).

Na literatura não é possível encontrar referências para trocadores de calor com passe único no casco e tubos, apenas quando há múltiplas passagens no casco e nos tubos, já que em trocadores de passe único é possível operar em escoamento contracorrente ou concorrente enquanto que, nos equipamentos com múltiplos passes, acontece uma combinação das operações (ÇENGEL & GHAJAR, 2012). Dessa forma, é utilizado o mesmo equacionamento feito para trocadores de calor do tipo tubo duplo e não é utilizado um fator de correção, visto que o trocador de calor analisado possui um número pequeno de tubos, que estão bem espaçados no interior do casco.

Na Tabela 4 são apresentados os coeficientes de transferência de calor por convecção interno e externo,  $h_i$  e  $h_e$ , respectivamente, o coeficiente global de transferência de calor,  $U$ , a diferença de temperatura média logarítmica,  $\Delta T_{lm}$ , e a taxa de transferência de calor  $\dot{q}$ .

Com base nos resultados obtidos, é possível perceber que a taxa de transferência de calor é maior para o sistema em operação contracorrente, isso se deve ao fato de que a diferença de temperatura média logarítmica é maior para esse caso. Os coeficientes globais de transferência de calor são próximos, visto que as temperaturas dos fluidos quente e frio são próximas nas duas situações e há pouca variação nas propriedades dos fluidos de uma configuração para outra.

**Tabela 4:** Determinação de coeficientes e taxa de transferência de calor por DTML.

	$h_i$ (W/m <sup>2</sup> K)	$h_e$ (W/m <sup>2</sup> K)	$U$ (W/m <sup>2</sup> K)	$\Delta T_{lm}$ (K)	$\dot{q}$ (W)
<b>Contracorrente</b>	507,05	72,09	63,12	18,46	104,38
<b>Concorrente</b>	511,35	72,09	63,18	16,74	94,78

Fonte: Os autores.

O cálculo da taxa de transferência de calor também pode ser feito pelo método da efetividade NUT, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Determinação da taxa de transferência de calor pela efetividade NUT.

	$\Delta T_{max}$ (K)	$C_q$ (W/K)	$C_f$ (W/K)	$\dot{q}_{max}$ (W)	$\epsilon_{NUT}$	$\dot{q}$ (W)	$T_{q,s-NUT}$ (°C)	$T_{f,s-NUT}$ (°C)
<b>Contracorrente</b>	26	61,91	27,23	707,92	0,18	127,66	43,94	24,69
<b>Concorrente</b>	26	47,69	27,23	707,92	0,17	126,96	43,34	24,66

Fonte: Os autores

Em que  $\Delta T_{max}$  é a diferença de temperatura máxima,  $C_q$  e  $C_f$  são as taxa de capacidade térmica do fluido quente e frio, respectivamente,  $\dot{q}_{max}$  é a taxa de transferência de calor máxima possível,  $\epsilon_{NUT}$  é a efetividade de transferência de calor e  $T_{q,s-NUT}$  e  $T_{f,s-NUT}$  são as temperaturas de saída encontradas pela efetividade NUT dos fluidos quente e frio, respectivamente.

As taxas de transferência de calor e taxa de transferência de calor máxima foram próximas nos dois tipos de escoamento, visto que as temperaturas de entrada dos fluidos são iguais nos dois casos. Já nos cálculos da efetividade do trocador de calor, os resultados não foram iguais, mas foram próximos nos dois casos.

É possível perceber que as temperaturas encontradas experimentalmente e pelo método da efetividade NUT são diferentes, já que podem ocorrer perdas de calor dos fluidos para o ambiente, além da imprecisão do método analítico.

## 3.2 RESULTADOS NUMÉRICOS

### 3.2.1 SIMULAÇÃO COM MODELO LAMINAR

Após o processamento da simulação com modelo de escoamento laminar, na condição contracorrente, as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio foram 43,17 e 26,34 °C, respectivamente e a taxa de transferência de calor foi de 174,64 W. Já para a condição concorrente, as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio foram 42,45 e 26,17 °C, respectivamente, enquanto a taxa de transferência de calor foi 168,77 W.



É possível perceber que a taxa de transferência de calor é maior para o escoamento contracorrente, caso em que a diferença de temperatura média logarítmica é maior, permitindo uma maior troca térmica e maior eficiência do trocador de calor.

A taxa de transferência de calor também pode ser obtida analiticamente utilizando a Equação 1 e, para isso, são calculados os coeficientes convectivos, os coeficientes globais de transferência de calor e a diferença de temperatura média logarítmica obtida nas simulações. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

$$\dot{q} = UA\Delta T \quad (1)$$

**Tabela 6:** Coeficientes e taxa de transferência de calor para escoamento laminar.

	$h_i$ (W/m <sup>2</sup> K)	$h_e$ (W/m <sup>2</sup> K)	$U$ (W/m <sup>2</sup> K)	$\Delta T_{lm}$ (K)	$\dot{q}$ (W)
<b>Contracorrente</b>	510,34	72,09	63,17	21,37	120,92
<b>Concorrente</b>	496,27	72,09	62,94	20,76	117,08

**Fonte:** Os autores.

Analisando os resultados obtidos pela simulação e calculados analiticamente pela Equação 1 (Tabela 6), é possível perceber a diferença entre as taxas de transferência de calor encontradas, visto que em seu cálculo analítico são utilizadas correlações e são feitas aproximações que tornam o resultado impreciso.

Os resultados da troca de calor e do escoamento da simulação podem ser analisados observando-se os contornos de temperatura e os vetores de velocidade, respectivamente. Na Figura 3 são mostrados os contornos de temperatura do sistema em escoamento contracorrente e concorrente e os perfis de vetores de velocidade do fluido são mostradas na Figura 4.

Figura 3: Contorno de temperatura para escoamento laminar contracorrente (a) e concorrente (b).

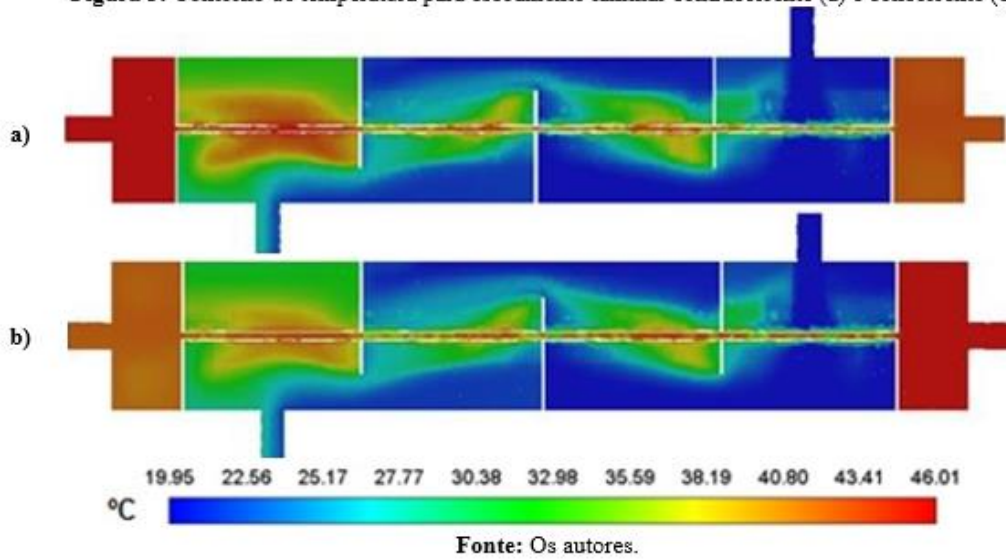
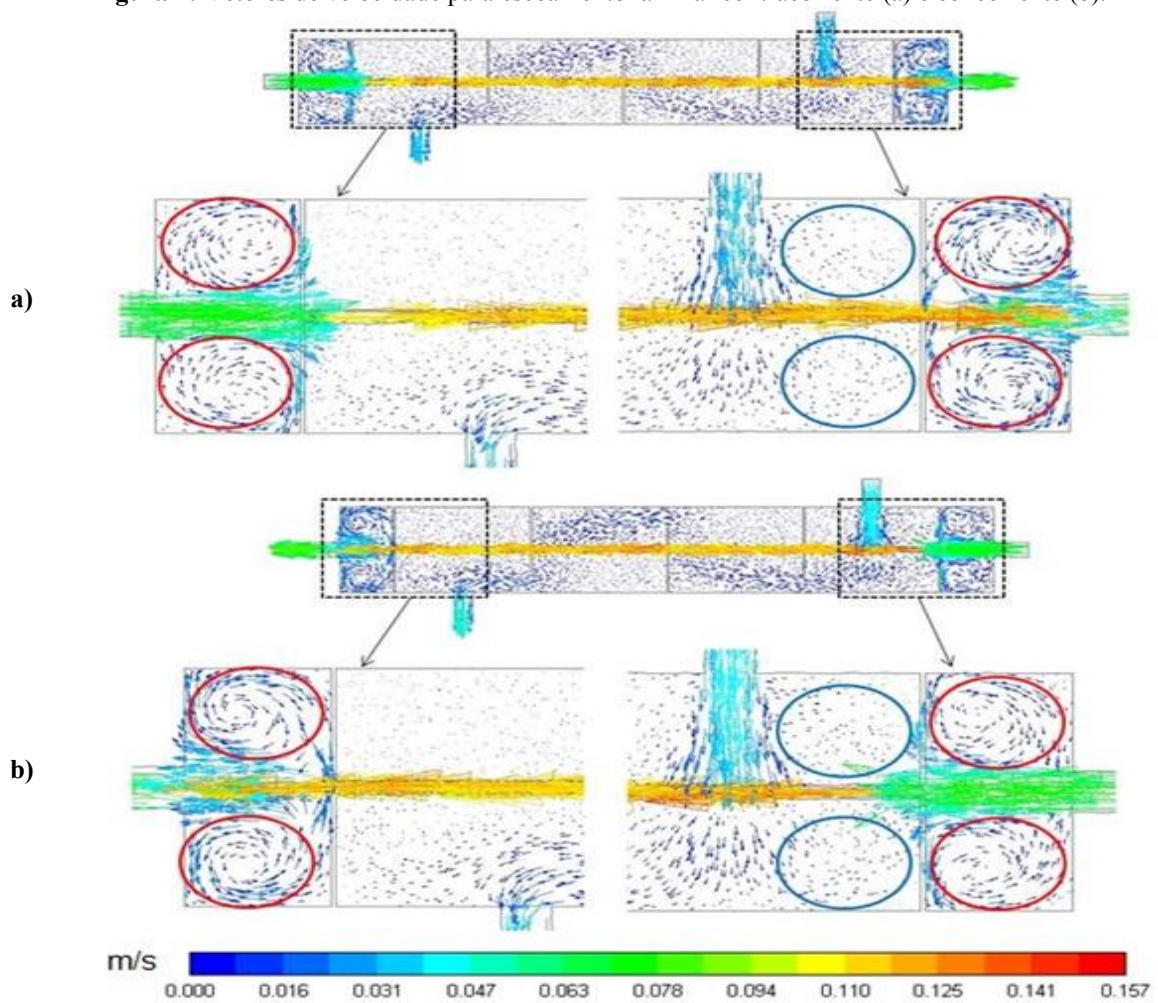


Figura 4: Vetores de velocidade para escoamento laminar contracorrente (a) e concorrente (b).



Por meio dos contornos de temperatura é possível analisar o comportamento dos fluidos ao longo do trocador de calor. Como esperado, acontece o aquecimento do fluido frio e

resfriamento do fluido quente. É importante ressaltar a grande variação de temperatura que acontece próximo às chicanas em ambos os tipos de escoamento, o que pode ser explicado pelo aumento no coeficiente convectivo proporcionado pelas mesmas, aumentando a troca térmica nesses locais. A presença de zonas mortas no casco, nas quais o fluido frio apresenta velocidade muito baixa, atrapalha a transferência de calor.

Quando gerados os vetores de velocidade do escoamento laminar contracorrente e concorrente, surgiram regiões de recirculação dos fluidos frio e quente, que também influenciam na transferência de calor. E foi possível observar que as chicanas levam o fluido a percorrer um caminho preferencial, formando regiões de zona morta próximas às mesmas.

Durante a construção do protótipo, a saída de fluido frio foi mal posicionada, gerando mais uma região de zona morta, tanto no escoamento contracorrente quanto no concorrente, na qual praticamente não há circulação de fluido. A saída deveria ter sido posicionada na parte superior do trocador de calor.

### 3.2.2 SIMULAÇÃO COM MODELO DE TURBULÊNCIA

Após o processamento das simulações com modelo de turbulência, nos casos de escoamento em contracorrente as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio foram 42,95 e 28,16 °C, respectivamente, e a taxa de transferência de calor foi de 189,48 W. Já para a condição concorrente, as temperaturas de saída dos fluidos quente e frio foram 42,33 e 27,78 °C, respectivamente, enquanto a taxa de transferência de calor foi 175,73 W. A taxa de transferência de calor é maior para o escoamento contracorrente, já que a diferença de temperatura por média logarítmica é maior.

Os resultados de taxa de transferência de calor calculados por meio dos coeficientes convectivos internos e externos, coeficientes globais de transferência de calor e diferença de temperatura média logarítmica, através da Equação 1, podem ser vistos na Tabela 7.

**Tabela 7:** Coeficientes e taxa de transferência de calor para escoamento turbulento.

	$h_i$ (W/m <sup>2</sup> K)	$h_e$ (W/m <sup>2</sup> K)	U (W/m <sup>2</sup> K)	$\Delta T_{lm}$ (K)	$\dot{q}$ (W)
<b>Contracorrente</b>	510,34	72,09	63,17	20,29	114,81
<b>Concorrente</b>	515,25	72,09	63,24	19,72	111,75

**Fonte:** Os autores.

Assim como visto nos resultados encontrados na simulação com modelo laminar, é possível notar grandes diferenças entre as taxas de transferência de calor calculadas analiticamente pela Equação 1 (Tabela 7) e as obtidas diretamente pela simulação com modelo

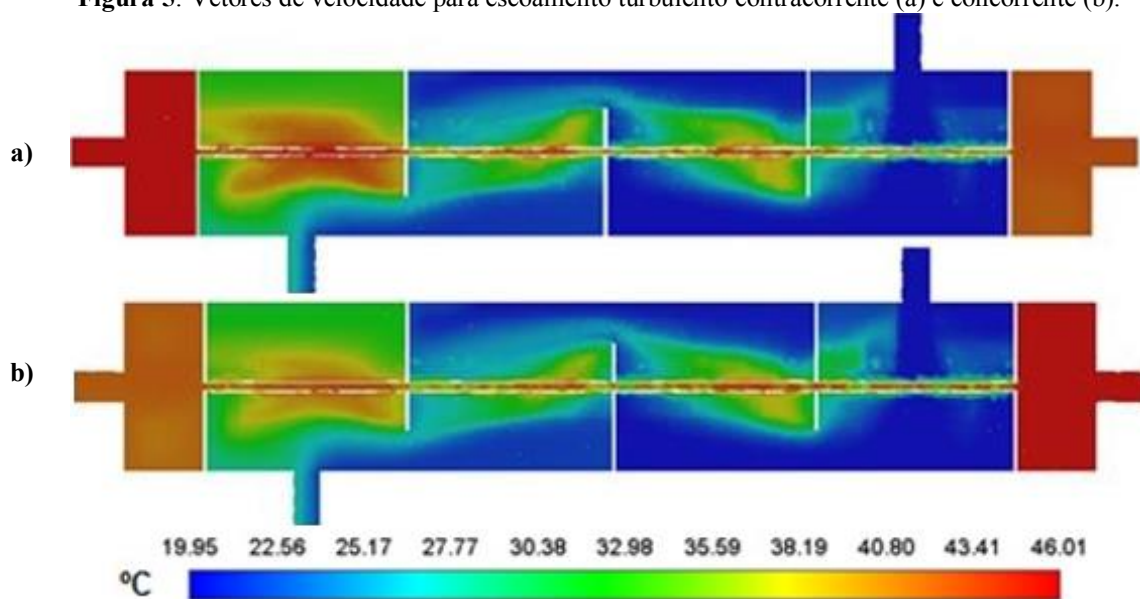
de turbulência, mostrando a imprecisão do cálculo do coeficiente global de transferência de calor.

Para analisar a transferência de calor e o escoamento no interior do trocador de calor, foram gerados contornos de temperatura e vetores de velocidade para os escoamentos contracorrente e concorrente. Os contornos de temperatura para o escoamento turbulento contracorrente e concorrente são mostrados na Figura 5 e os perfis de vetores de velocidade do fluido são mostradas na Figura 6.

A Figura 5 indica que há o aumento de temperatura no fluido frio e diminuição da temperatura no fluido quente e que há influência das chicanas e das áreas de zonas mortas na troca de calor. Comparando os contornos de temperatura laminar e turbulento, é possível perceber uma diferença no comportamento da temperatura dos fluidos ao longo do trocador de calor, principalmente nas regiões próximas às chicanas.

Quando analisados os vetores de velocidade para os escoamentos com modelo de turbulência do tipo contracorrente e concorrente houve a formação de caminhos preferenciais e zonas mortas e foram geradas áreas de recirculação dos fluidos no casco e nos tampões.

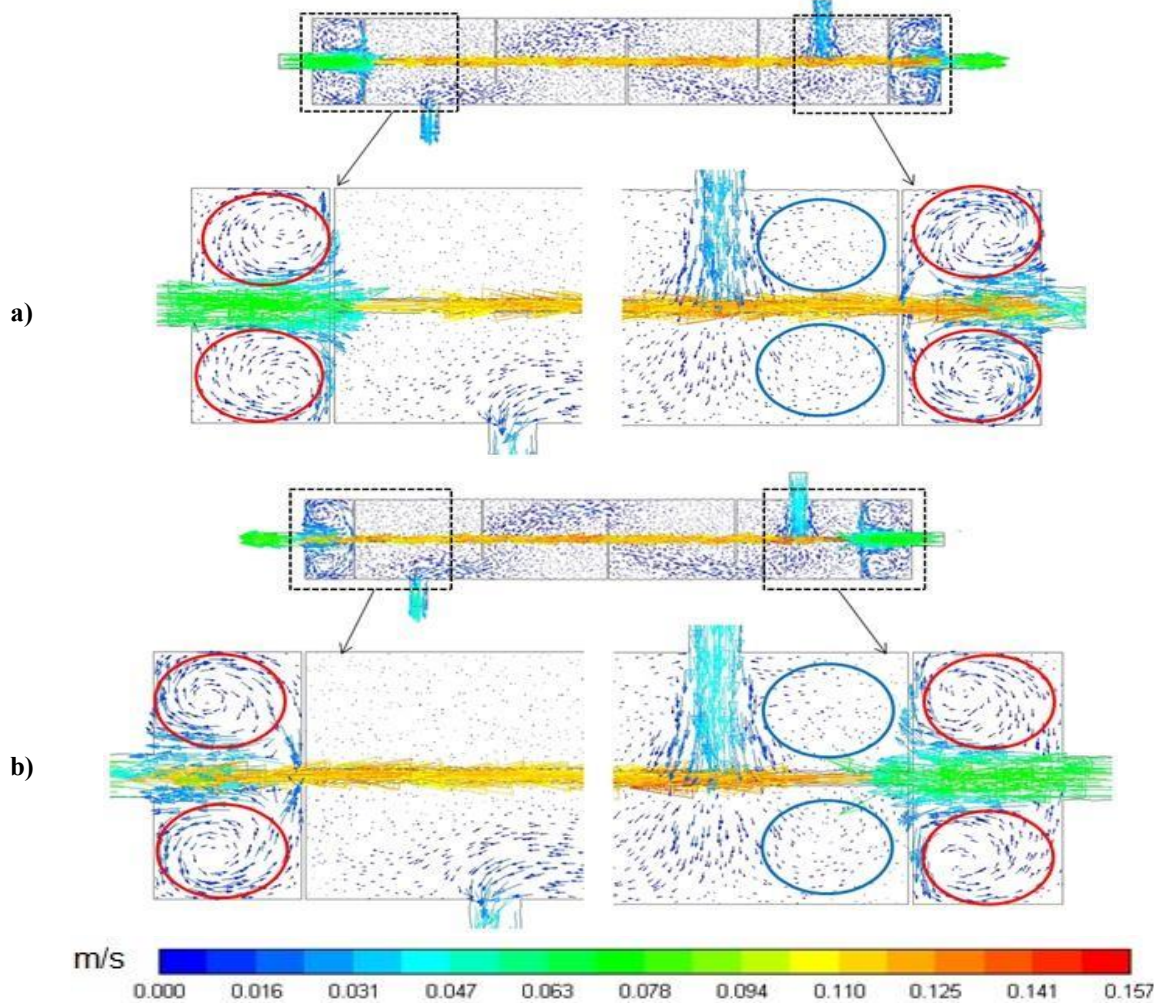
**Figura 5:** Vetores de velocidade para escoamento turbulento contracorrente (a) e concorrente (b).



Fonte: Os autores.



**Figura 6:** Contorno de temperatura para escoamento laminar contracorrente (a) e concorrente (b).



Fonte: Os autores.

### 3.3 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS

É possível comparar as temperaturas de saída e taxas de transferência de calor calculadas pelos métodos da DTML e efetividade NUT com os valores encontrados numericamente por meio das simulações utilizando os modelos laminar e turbulento, como mostrado na Tabela 8. Existem diferenças entre os resultados encontrados através dos métodos da DTML e efetividade NUT e a Tabela 9 mostra os erros relativos dos resultados simulados com relação aos experimentais.

Os desvios apresentados entre os dois métodos se devem à imprecisão existente em ambos os métodos, já que são utilizadas hipóteses, simplificações e aproximações. Porém ainda sim são satisfatórios, do ponto de vista de projeto e dimensionamento de trocadores de calor.

**Tabela 8:** Comparação entre resultados experimentais e numéricos.

	Experimental						Numérico					
	DTML			$\epsilon_{NUT}$			Laminar			Turbulento		
	$T_{q,s}$ (°C)	$T_{f,s}$ (°C)	$\dot{q}$ (W)	$T_{q,s}$ (°C)	$T_{f,s}$ (°C)	$\dot{q}$ (W)	$T_{q,s}$ (°C)	$T_{f,s}$ (°C)	$\dot{q}$ (W)	$T_{q,s}$ (°C)	$T_{f,s}$ (°C)	$\dot{q}$ (W)
<b>Contracorrente</b>	37,0	26,0	104,4	43,9	24,7	127,7	43,2	26,3	174,6	43,0	28,2	189,5
<b>Concorrente</b>	36,0	30,0	94,8	43,3	24,7	127,0	42,4	26,2	168,8	42,3	27,8	175,7

**Fonte:** Os autores.

**Tabela 9:** Erro relativo dos resultados numéricos em relação ao experimental.

	$T_{q,s}$	$T_{f,s}$	$\dot{q}$
<b>Contracorrente</b>	15,79%	5,31%	18,24%
<b>Concorrente</b>	16,94%	2,16%	25,35%

**Fonte:** Os autores.

Comparando as taxas de transferência de calor e temperaturas de saída dos fluidos quente e frio encontrados pelos métodos analíticos com os resultados encontrados no pós-processamento das simulações com modelo laminar e turbulento é possível encontrar os desvios apresentados na Tabela 10.

	Laminar						Turbulento					
	DTML			$\epsilon_{NUT}$			DTML			$\epsilon_{NUT}$		
	$T_{q,s}$	$T_{f,s}$	$\dot{q}$	$T_{q,s}$	$T_{f,s}$	$\dot{q}$	$T_{q,s}$	$T_{f,s}$	$\dot{q}$	$T_{q,s}$	$T_{f,s}$	$\dot{q}$
<b>Contracorrente</b>	14,3%	1,3%	40,2%	1,8%	6,3%	26,9%	13,9%	7,7%	44,9%	2,3%	12,3%	33,0%
<b>Concorrente</b>	15,2%	14,6%	43,8%	2,1%	5,8%	24,8%	15,0%	8,0%	46,1%	2,4%	11,2%	27,8%


**Tabela 10:** Erro relativo dos resultados numéricos com modelo laminar e turbulento em relação ao experimental.

**Fonte:** Os autores.

As comparações entre os resultados numéricos e os resultados utilizando métodos da diferença de temperatura média logarítmica e da efetividade NUT mostram que este último teve melhores resultados, ou seja, menores erros relativos.

As diferenças entre os resultados experimentais e numéricos podem ser explicadas pela geometria complexa, imprecisão no cálculo do coeficiente global de transferência de calor e possíveis perdas de calor para o ambiente durante o procedimento experimental, já que houve um mau posicionamento das chicanas e bocais de saída de fluido frio.





Fazendo uma comparação entre os resultados encontrados nas simulações com escoamento laminar e turbulento, são identificadas diferenças entre as temperaturas e taxas de transferência de calor, mesmo que os valores encontrados sejam próximos. Durante o cálculo dos coeficientes convectivos dos fluidos, o número de Reynolds indica que o escoamento nos tubos e no casco é laminar. Porém no casco o movimento do fluido pode ser considerado caótico e próximo de um escoamento turbulento, devido à presença de tubos e ao posicionamento das chicanas. Analisando essas diferenças, é possível inferir que o problema pode ser resolvido considerando o regime laminar, que é mais simples e requer menos recursos computacionais, já que os resultados da simulação com modelo laminar e turbulento foram próximos.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O presente trabalho analisou o funcionamento de um trocador de calor casco e tubo com passe único tanto no casco quanto nos tubos e comparou resultados obtidos experimental e numericamente, utilizando a simulação computacional.

A troca térmica no trocador de calor foi afetada por erros durante a construção do protótipo, já que houve um mau posicionamento do bocal de saída do fluido no casco, o que ocasionou a formação de zonas mortas nas quais praticamente não houve a circulação de fluido e, conseqüentemente, não houve transferência de calor. Além disso, foram formadas áreas de recirculação de fluido quente nos tampões, influenciando na troca térmica com o ambiente.

Por meio das comparações foi possível perceber a diferença entre os valores encontrados pelos métodos da DTML e efetividade NUT e os das simulações, visto que a imprecisão no cálculo do coeficiente global de transferência de calor influenciou os resultados encontrados pelos métodos teóricos. Porém, os resultados encontrados pelo método da efetividade NUT apresentaram menores desvios. Dessa maneira, é possível ressaltar a importância da utilização da fluidodinâmica computacional, que permite explorar os resultados de forma que os métodos analíticos não permitem, como nesse caso foi possível visualizar a presença de zonas mortas e de recirculação, que impactaram na transferência de calor.

Também foram feitas análises das simulações dos modelos de escoamento laminar e turbulento e os resultados encontrados foram próximos, mostrando que para o caso analisado não são exigidos modelos robustos e é requerido menor custo computacional para a resolução das equações governantes.

Ao comparar os escoamentos contracorrente e concorrente foi possível encontrar maiores taxas de transferência de calor para o escoamento contracorrente, visto que há maiores variações entre as temperaturas dos fluidos nesse caso.

A existência de interfaces entre os tubos e fluidos, nas simulações, impactou os resultados encontrados, já que isso torna a geometria mais complexa e dificulta a determinação de condições de contorno nessas regiões. Além disso, foi preciso definir manualmente as regiões de interface, tornando necessário o uso da condição de *coupled wall* para levar em consideração o contato entre os tubos e fluidos.

Para trabalhos futuros sugere-se que sejam utilizadas geometrias com o posicionamento correto da saída de fluido no casco e com maior número de passes no casco e nos tubos. Para geometrias com mais passes existem melhores dados para encontrar o fator de correção no caso do método da DTML e de efetividade NUT. Além disso, podem ser aprimoradas as técnicas utilizadas para a solução do problema das regiões de interfaces entre os tubos e fluidos.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. G. A. Análise de desempenho de um trocador de calor do tipo tubo carcaça. 2019. 73 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

ANSYS. ANSYS Advantage: Excellence in engineering simulation. 5 v. Estados Unidos, 2011.

ANSYS. ANSYS Fluent User's Guide. v. 2020 R1 Disponível em: Acesso em: 07 abr. 2020.

ÇENGEL, Y.A; GHAJAR, A. J. Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática. 4. ed. New York: Editora McGrawHill, 2012.

CHUNG, M. et al. A Numerical Study on the Flow and Heat Transfer Characteristics of Plastic Plate Heat Exchanger. The Society of Air-Conditioning and Refrigerating Engineers of Korea. Korea, 2008.

GREEN, D. W.; PERRY, R. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8 ed. New York: Editora McGrawHill, 2007.

MOHAMMADI, K. Investigation of the Effects of Baffle Orientation, Baffle Cut and Fluid Viscosity on Shell Side Pressure Drop and Heat Transfer Coefficient in an EType Shell and Tube Heat Exchanger. 2011. 94 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - University of Stuttgart, Germany, 2011.

SANTOS, G. A. do P. Simulação computacional do comportamento fluidodinâmico de uma câmara de combustão em um motor à combustão interna. In: Congresso Nacional de Iniciação Científica, 19., 2019. Campinas, 2019, p.18.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The finite volume method. 2 ed. England: Pearson Education Limited, 2007, 503 p.

# CAPÍTULO 15

## EFEITO DO REAGENTE DE SACRIFÍCIO NA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO O Pt/TiO<sub>2</sub>

Janile Quaresma Lopes, Mestranda em Energias Renováveis, IFCE  
Antônio Mateus Pires da Silva, Graduando em Eng. Ambiental e Sanitária, IFCE  
Antônio Caian de Sousa Silva, Mestrando em Química, UFC  
Raphael Alves Cardeal, Doutorando em Engenharia Civil, UFC  
Bruno César Barroso Salgado, Doutor em Química, IFCE

### RESUMO

Diante do contexto da escassez de combustíveis fósseis e o forte apelo ambiental para diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>, técnicas que visam a produção de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) são cada vez mais incentivadas, principalmente no campo das energias renováveis e no âmbito da química verde. A fotocatalise heterogênea é uma técnica que agrega estas premissas, possibilitando reações em condições brandas e ambientalmente amigáveis, além de poder ser aplicada na produção de compostos de maior valor agregado a partir de resíduos orgânicos, como biomassa. Neste trabalho foi produzido o fotocatalisador Pt/TiO<sub>2</sub> utilizando o método de fotodeposição da platina no dióxido de titânio comercial (P25, Degussa), sendo testada sua atividade na produção de hidrogênio por fotocatalise heterogênea na presença de diferentes álcoois como agentes de sacrifício. Os álcoois testados foram: metanol, etilenoglicol e glicerol. A produção de hidrogênio foi analisada no tempo de 6 horas de reação, utilizando Pt/TiO<sub>2</sub> (0,1%), solução alcóolica de 3% e concentrações do catalisador de 0,25 e 0,5 g.L<sup>-1</sup>. O melhor resultado foi obtido utilizando o glicerol como reagente de sacrifício na concentração de 0,5 g.L<sup>-1</sup> do catalisador, produzindo uma taxa de 1.809 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Em termos de produção de hidrogênio, o ordenamento dos agentes de sacrifício foi: glicerol > etilenoglicol > metanol.

**PALAVRAS – CHAVE:** Fotocatalise, hidrogênio, álcool, platina.

### 1. INTRODUÇÃO

O constante acúmulo de poluição derivada do uso de combustíveis fósseis justifica sua substituição por fontes renováveis. O hidrogênio, por exemplo, é um combustível limpo com grande potencial de utilização e sua produção pode ocorrer por diversas rotas, como eletrólise, gaseificação do carvão e reforma do gás natural (ARREGI et al., 2018)

Desde a descoberta de Fujishima e Honda (FUJISHIMA; HONDA, 1972), em 1972, que trata da produção de hidrogênio utilizando luz solar e eletrodos de TiO<sub>2</sub> sem aplicação de uma voltagem externa, os estudos relacionados à produção de hidrogênio por fotocatalise

heterogênea vêm ganhando destaque (KARTHIK et al., 2020; RAVI et al., 2020; LAKSHMANAREDDY et al., 2019; MALDONADO et al., 2019). Nesse processo são utilizados semicondutores passíveis de ativação por energia luminosa, entrando em estado excitado com a promoção de um elétron de um orbital de menor energia (banda de valência) para um orbital externo mais energético (banda de condução), formando o par elétron/lacuna ( $h_{BV}^+/e_{BC}^-$ ).

Diferentes semicondutores podem ser utilizados na produção fotocatalítica de hidrogênio, sendo geralmente materiais compósitos (mais de um catalisador) ou dopados com metais (KARTHIK et al., 2020; REDDY et al., 2017) a fim de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna, aumentar a absorção do catalisador na região visível e, conseqüentemente, melhorar a atividade fotocatalítica, tais como  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  e (ESTAHBANATI et al., 2017; LI et al., 2017; REDDY et al., 2017; RICO-OLLER et al., 2016). A platina é o co-catalisador de metal nobre mais estudado devido à sua elevada performance fotocatalítica demonstrada para este fim (BARBA-NIETO et al., 2020). As excelentes propriedades funcionais obtidas da presença deste metal nobre são baseadas em um número significativo de aspectos físico-químicos, sendo considerado o mais relevante a sua alta função trabalho (a maior entre os metais nobres), favorecendo a transferência de elétrons dos semicondutores a qual ele está presente (BARBA-NIETO et al., 2020).

Outra forma de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna é utilizando um reagente de sacrifício, em que este é oxidado pela lacuna, possibilitando que os elétrons da banda de condução permaneçam livres para as reações de redução. Existem diversos reagentes que cumprem esse papel, como o n-propanol (YANG et al., 2021), trietanolamina (HUANG et al., 2017) e sulfeto de sódio com sulfito de sódio (MARKOVSKAYA et al., 2015). Porém, alguns álcoois com viés sustentável podem ser utilizados nesse processo, como o glicerol (ESTAHBANATI et al., 2017), que é um subproduto da produção de biodiesel, sendo essa uma linha de pesquisa que tem despertado interesse acadêmico e industrial. Além do glicerol, outros álcoois são utilizados como agentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio, como o metanol e etilenoglicol, entretanto os estudos comparativos entre os três álcoois apresentam divergência sobre a influência destas espécies na taxa de produção de  $\text{H}_2$  (KENNEDY et al., 2018; WANG et al., 2017). Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do reagente de sacrifício, em solução aquosa, na produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o  $\text{TiO}_2$  fotodepositado com platina como catalisador.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS

O catalisador utilizado, dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), foi adquirido comercialmente pela Evonik® (Degussa, P25). O ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi obtido pela Sigma-Aldrich® e utilizado como precursor de Pt.

### 3. DEPOSIÇÃO DA PLATINA SOBRE O DIÓXIDO DE TITÂNIO

A deposição da platina na superfície do dióxido de titânio foi realizada baseada no método de fotodeposição utilizada por Yoshida *et al.* (2016). Desse modo, uma massa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada em 50 mL de água ultrapura, 10 mL de metanol e 2,0 g de  $\text{TiO}_2$ , correspondendo a uma concentração de 0,1% de metal em relação a massa de  $\text{TiO}_2$  (g/g). Posteriormente, a suspensão foi submetida à agitação magnética por 30 minutos sob fluxo de  $\text{N}_2$  e, em seguida, irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W durante 4 horas.

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As medidas de área superficial específica e porosidade foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, em um equipamento Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200°C por 2 horas e adotando-se os modelos propostos por BET (Brunauer – Emmett – Teller) para determinar a área específica e BJH (Barret–Joyner–Halenda) para a porosidade.

As análises de DRX foram executadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram obtidas em um intervalo angular de 10-90° (2 $\theta$ ) usando fonte radiante de Cu K $\alpha$  (40 kV e 45 mA). A morfologia do catalisador foi observada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As medidas de MEV foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e 2,27 x 10<sup>-7</sup> Pa. As amostras foram dispostas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio e metalizadas com ouro em atmosfera de argônio a baixa pressão.

Por fim, o espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com a utilização de um equipamento Thermo Evolution 300, realizando-se varredura espectral de 300 a 800 nm.

## 3.2. TESTE FOTOCATALÍTICO

### 3.2.1. REAGENTES DE SACRIFÍCIO

Os reagentes de sacrifício utilizados na produção fotocatalítica de hidrogênio foram o metanol, etilenoglicol e glicerol, adquiridos pelas Êxodo científica®, Synth® e Greentec®, respectivamente. Todos os álcoois foram utilizados em solução aquosa na concentração de 3% (v/v). A influência dos reagentes de sacrifício foi avaliada nas reações com o Pt/TiO<sub>2</sub> (0,1%) nas concentrações de 0,25 e 0,5 g.L<sup>-1</sup> deste. Além disso, foi avaliada a produção de H<sub>2</sub> em presença apenas do TiO<sub>2</sub> sobre o reagente de sacrifício de melhor performance. A Tabela 4 demonstra as condições reacionais de cada experimento realizado.

**Tabela 4** - Condições reacionais

Concentração do catalisador	Reagente de sacrifício	Catalisador
0,25	Metanol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)
0,25	Glicerol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)
0,25	Etilenoglicol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)
0,5	Metanol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)
0,5	Glicerol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)
0,5	Etilenoglicol	Pt/TiO <sub>2</sub> (0,1 %)

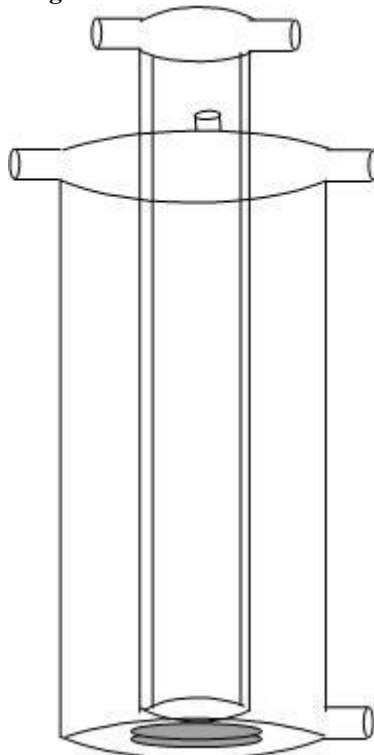
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.2. REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator em batelada feito de vidro em formato cilíndrico, o qual possui em sua parte central um tubo de vidro para acomodação de uma lâmpada de Xênon de 35 W, sendo dotado de uma camisa termostaticada com circulação de água para o controle da temperatura. A Figura 2 apresenta o reator fotocatalítico, sendo este composto por três saídas vedadas com septos para coleta de gás.



**Figura 2** - Reator fotocatalítico



**Fonte:** Elaborado pelo autor

Primeiramente, a solução foi saturada com  $N_2$  por 30 minutos a fim de remover o oxigênio dissolvido e condicionar uma atmosfera inerte. Em seguida, a lâmpada foi acionada e as reações iniciadas sob agitação magnética. Durante seis horas de reação, alíquotas foram coletadas e injetadas no cromatógrafo gasoso.

### 3.3. QUANTIFICAÇÃO DE $H_2$

#### 3.3.1. CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Diferentes volumes de hidrogênio foram adicionados no reator hermeticamente fechado para realização da curva de calibração, relacionando os volumes com a área do pico cromatográfico. Dito isto, os volumes injetados no equipamento foram padronizados em 200  $\mu L$ . O cromatógrafo utilizado foi o *Trace 1310* (Thermo Scientific®) equipado com uma coluna Coboxen® 1010 PLOT (30m x 0,53mm x 30 $\mu m$ ) e com detector de condutividade térmica (DCT). As condições cromatográficas estão dispostas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Condições cromatográficas

Parâmetro cromatográfico	Valor
Tempo de corrida	8 min
Temperatura do injetor	200 °C
Pressão de gás de arraste ( $N_2$ )	30 kPa
Temperatura do forno (constante)	50 °C

Temperatura do detector	230 °C
Polaridade	Negativa
Temperatura do filamento	380 °C
Fluxo do gás de referência (N <sub>2</sub> )	1 mL.min <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3.2. TAXA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Com os estudos disponíveis na literatura, percebe-se uma falta de padronização na forma como é apresentada a produção de hidrogênio, em que esta pode ser expressa pelo número de mols (ZHANG et al., 2013), pelo volume (LI et al., 2014), ou, na maioria dos estudos, pelas taxas (RAVI et al., 2020; LAKSHMANAREDDY et al., 2019; JOSÈ et al., 2016; KUBACKA et al., 2015). O cálculo da taxa de produção de hidrogênio (TPH) é mostrado na **Error! Reference source not found.1**, em que  $n$  é o número de mols de H<sub>2</sub>,  $t$  o tempo decorrido da reação e  $m$  a massa do catalisador.

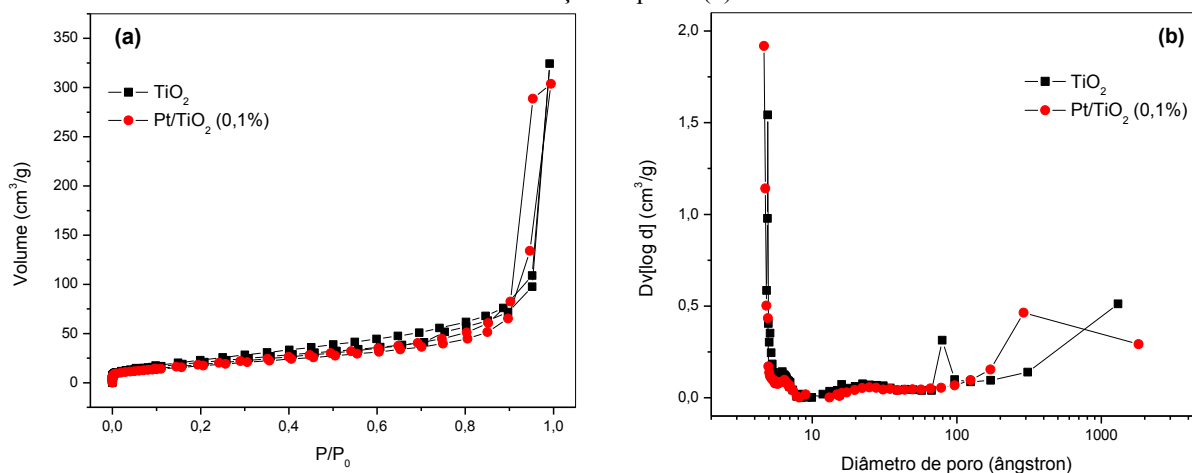
$$TPH = \frac{n}{t.m} \quad (1)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobre os materiais sintetizados, bem como distribuição dos seus tamanhos de poros. Os dados da Tabela 3 resumem a análise das isotermas.

**Figura 3** - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (a) sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros (b).



Fonte: Elaborado pelo autor

Os perfis das isotermas apresentados na Figura 2 e os dados da Tabela 3 denotam pouca influência do dopante (Pt) nas propriedades texturais dos materiais sintetizados, observando-se uma suave redução dos valores de área superficial e volume de poros. Este fato indica que a platina foi fotodepositada preferencialmente nos poros do TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 6** - Valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores sintetizados

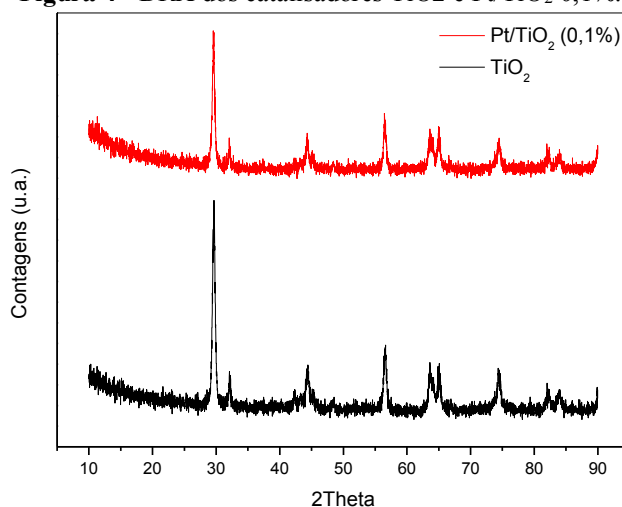
Catalisador	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume do poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	78.7	0.502
TiO <sub>2</sub> -Pt (0.1%)	65.2	0.470

Fonte: Elaborado pelo autor

Além disso, pode-se inferir uma característica mesoporosa ( $20 \text{ \AA} < \text{diâmetro} < 500 \text{ \AA}$ ) dos catalisadores, conforme presença da histerese em todos os casos. Os perfis ainda indicam isotermas do tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, com histerese modificando de H4 no TiO<sub>2</sub>, indicando poros em formato de fendas incluindo poros na região dos microporos, para histerese do tipo H3 quando da fotodeposição da Pt, indicando agregados não-rígidos no formato de placas (poros em formato de fenda). Além disto, percebe-se um leve deslocamento do diâmetro dos poros para região de valor superior, porém que não foi suficiente para incrementar a porosidade do material.

Os perfis dos difratogramas apresentados na Figura 3 mostram que os materiais empregados neste trabalho possuem cristalinidade bem definida, com picos estreitos indicando tamanho de partícula elevado. A dopagem com Pt nos níveis empregados não levou a alterações da cristalinidade do TiO<sub>2</sub>, não sendo detectado nenhum pico referente à presença de Pt. Como era de se esperar, os perfis indicam a presença das fases cristalinas anatase (80%) e rutilo (20%) do TiO<sub>2</sub>, representadas pelos picos majoritários em 2Theta de 29° e 32°, respectivamente.

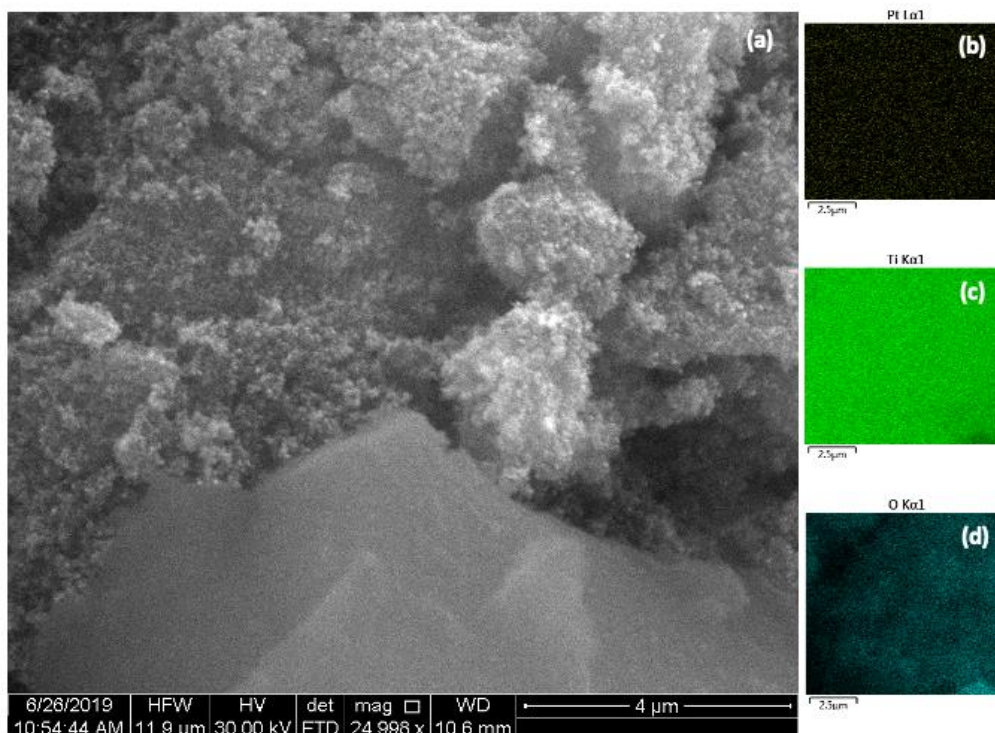
**Figura 4** - DRX dos catalisadores TiO<sub>2</sub> e Pt/TiO<sub>2</sub> 0,1%.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 4 apresenta o mapeamento elemental do Ti, O e Pt que constituem os materiais. Os resultados do mapeamento elemental por EDS mostram que a platina foi fotodepositada de forma homogênea na superfície do catalisador. Os resultados corroboram com os dados das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , que indicaram que a platina não alterou as características texturais dos catalisadores. A Figura 4(a) é uma imagem MEV da superfície do  $TiO_2$  e as imagens 4 (b – d) apresentam o mapeamento elemental.

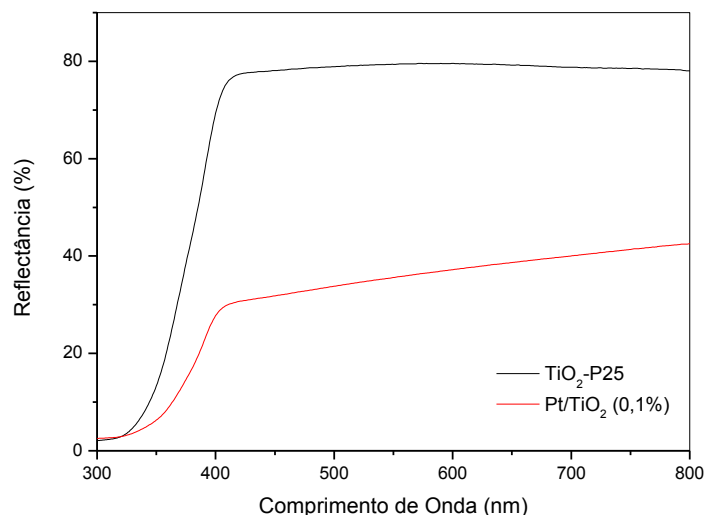
**Figura 5** - Imagens da MEV e mapeamento elemental por EDS das nanopartículas



**Fonte:** Elaborado pelo autor

A Figura 5 apresenta o perfil espectral de reflectância difusa dos materiais sintetizados. Observa-se que a dopagem do  $TiO_2$  com Pt acarreta em mudança significativa da característica espectroscópica, levando a diminuição da reflectância e o consequente aumento da absorção de luz na região do visível. Essa característica corrobora com a aparência do material, o qual apresenta coloração branca no  $TiO_2$  e aspecto acinzentado com a presença de Pt.

**Figura 6** - Espectro de reflectância difusa do TiO<sub>2</sub> dopado com platina.

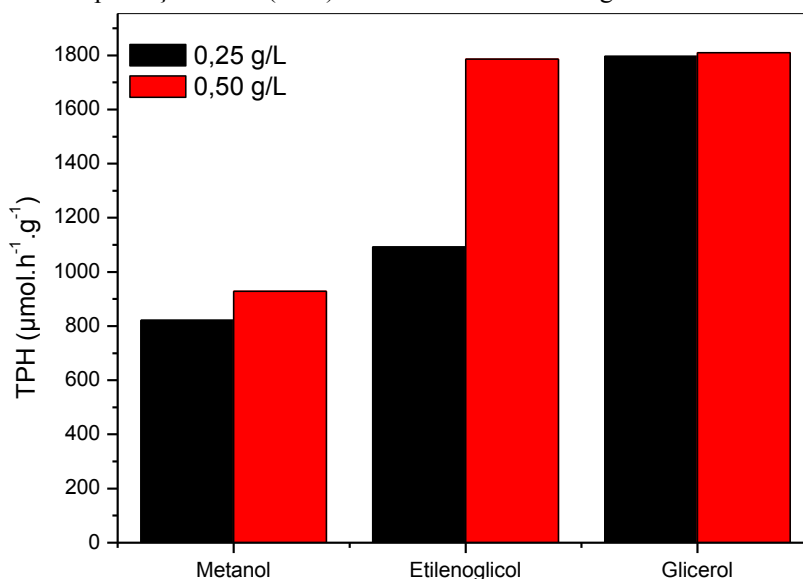


Fonte: Elaborado pelo autor

## 4.2. REAGENTES DE SACRIFÍCIO

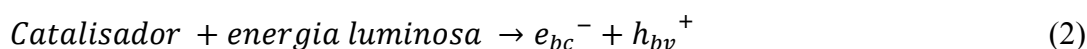
Os resultados obtidos nas reações demonstram que o glicerol foi superior ao metanol e ao etilenoglicol quanto à produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>, conforme apresentado na figura 6. Utilizando a concentração de 0,25 g.L<sup>-1</sup> de catalisador foram produzidos 929, 1093 e 1796  $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  para o metanol, etilenoglicol e glicerol, respectivamente, enquanto que para 0,5 g.L<sup>-1</sup> de catalisador a taxa de produção de hidrogênio foi de 821, 1786 e 1810  $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  para o metanol, etilenoglicol e glicerol, respectivamente. Além disso, o experimento utilizando apenas o TiO<sub>2</sub>, na concentração de 1,5 g.L<sup>-1</sup> e glicerol nas mesmas condições reacionais produziu apenas 15,87  $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

**Figura 7** – Taxa de produção de H<sub>2</sub> (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrificio com Pt/TiO<sub>2</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor

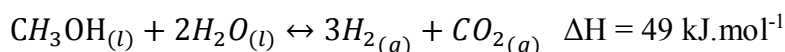
Apesar de Huang e colaboradores (2020) observarem que o tamanho da cadeia do composto orgânico é diretamente proporcional à produção de hidrogênio, os autores também citam que álcoois que contêm mais de um grupo hidroxila apresentam resultados de produção fotocatalítica de hidrogênio mais satisfatórios, o que explica a superioridade do glicerol. Em solução aquosa, a foto-oxidação do álcool prossegue através da formação de radicais alfa hidroxila (CHEN et al., 2015), tornando a presença de átomos de hidrogênio alfa ( $\alpha$ -H) no álcool crítica para atingir altas taxas de produção de  $H_2$ . Por exemplo, durante o processo de divisão da água, o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) abstrai o hidrogênio alfa do metanol para criar o radical  $\bullet CH_2OH$ , que é posteriormente oxidado, o que é demonstrado nas equações 2, 3 e 4. O glicerol, etilenoglicol e o metanol possuem 5, 4 e 3 hidrogênios alfa, respectivamente.



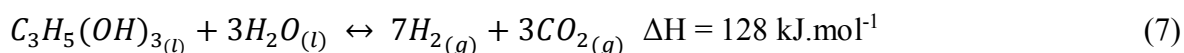
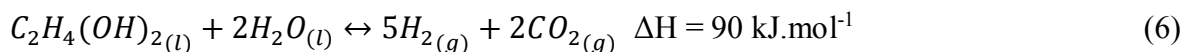
Como o percentual de álcool utilizado foi de 3%, então a água, que está em abundância, é que será mais utilizada nos processos de oxidação e redução. Portanto, o álcool é, primordialmente, um sequestrador de radicais hidroxilas e de lacuna, ocorrendo a sua oxidação. Então, o glicerol, além de ter sua cadeia maior que a do o metanol e do etilenoglicol, possui mais radicais hidroxila e hidrogênios alfa do que estes, favorecendo, assim, a produção de hidrogênio. O mesmo foi observado no estudo de Velázquez e colaboradores (2017), em que o metanol foi superior ao etanol e álcool isopropílico na produção de  $H_2$ . Apesar do tamanho da cadeia do metanol ser inferior, o número de hidrogênios alfa é superior ao etanol e ao álcool isopropílico. Portanto, o número de hidrogênios alfa é uma variável mais significativa na produção de  $H_2$  do que o tamanho da cadeia.

Além disso, nas equações de fotorreforma dos reagentes de sacrifício estudados (Equações 5, 6 e 7), o glicerol é superior aos outros dois quanto à produção de hidrogênio devido à estequiometria da reação. Porém, é possível observar, nas mesmas equações, que o valor da entalpia das reações desfavorece a produção de hidrogênio utilizando o glicerol, já que seu valor é superior aos demais, sendo, assim, necessária uma maior energia para a produção de  $H_2$  do que com os outros reagentes. Isso pode ser evidenciado nas taxas próximas de produção de hidrogênio entre o etilenoglicol e o glicerol.





(5)



#### 4.2.1. METANOL

As reações utilizando o metanol como reagente de sacrifício tiveram resultados bem inferiores aos encontrados na literatura, o que possivelmente está atrelado ao percentual de platina utilizado. No trabalho de Nomikos e colaboradores (2014) o efeito da concentração inicial de metanol, a massa o catalisador em suspensão e a intensidade de irradiação da luz foram investigadas. Em seu trabalho, observa-se que taxa de reação depende fortemente da concentração inicial de metanol em solução, além disso, a taxa de produção de hidrogênio aumenta com o aumento da massa do fotocatalisador e tende a se estabilizar em  $3 \text{ g.L}^{-1}$  devido ao aumento da opacidade da suspensão.

Por fim, López e colaboradores (2015) realizaram um estudo comparativo entre o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, em que o metanol foi superior aos demais. Segundo o autor, a oxidação do metanol envolve uma série de etapas nas quais diferentes intermediários de oxidação são produzidos, em que cada um contribui para a redução de  $\text{H}^+$  em  $\text{H}_2$ . O alto percentual dos álcoois no trabalho (75%) explica a superioridade do metanol, já que ele está em mais abundância do que a água, então existe uma facilidade em oxidá-lo em detrimento aos outros compostos, devido ao tamanho reduzido da sua cadeia. Além disso, o tempo reacional foi de apenas 3,5 horas, o que pode ter influenciado nessa produção maior de  $\text{H}_2$  na presença de metanol do que na dos outros álcoois. A Tabela 4 mostra alguns trabalhos utilizando o metanol como reagente de sacrifício.

**Tabela 7** - Trabalhos utilizando o Pt/TiO<sub>2</sub> e o metanol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de metanol	Percentual de platina	Fonte luminosa	Tempo reacional	H <sub>2</sub> produzido	Referência
1,33 g.L <sup>-1</sup>	0,04 %	0,5 %	Lâmpada LED (365 nm)	50 horas	500 μmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup>	Nomikos et al. (2014)
0,5 g.L <sup>-1</sup>	10 %	1 %	Lâmpada de Xênon (300 W)	3 horas	13.953 μmol.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup>	Wang et al. (2015)

1 g.L <sup>-1</sup>	75 %	2,1 %	3 Lâmpadas Solarium	3,5 horas	15.120 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	López et al. (2015)
0,2 g.L <sup>-1</sup>	25 %	2 %	Lâmpada de mercúrio UV (300 W)	1 hora	16.000 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Velázquez et al. (2017)
0,25 g.L <sup>-1</sup>	3 %	0,1 %	Lâmpada de Xênon (35 W)	6 horas	929 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Este trabalho (2021)

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.2. ETILENOGLICOL

Os experimentos realizados utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício foram mais satisfatórios quando comparado ao metanol (Figura 6). Poucos estudos utilizam esse álcool nas reações de produção fotocatalítica de hidrogênio.

No trabalho de Li e colaboradores (2017) o TiO<sub>2</sub> (anatase) foi fotodepositado com platina em sua superfície. Além da produção de hidrogênio foi identificada a produção de outros gases: CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A Tabela 5 dispõe estudos utilizando o Pt/TiO<sub>2</sub> como catalisador e o etilenoglicol como reagente de sacrifício, comparando alguns parâmetros de cada trabalho.

**Tabela 8** - Trabalhos utilizando o Pt/TiO<sub>2</sub> e o etilenoglicol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de etilenoglicol	Percentual de platina	Fonte luminosa	Tempo reacional	H <sub>2</sub> produzido	Referência
1 g.L <sup>-1</sup>	41 %	2,1 %	3 Lâmpadas Philips Solarium (365 nm)	3, 5 horas	7.564 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	López et al. (2015)
0,3 g.L <sup>-1</sup>	3 %	1 %	Lâmpada de valor de mercúrio 125 W	10 horas	19.400 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Li et al. (2017)
0,5 g.L <sup>-1</sup>	3 %	0,1 %	Lâmpada de Xênon 35 W	6 horas	1.785 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Este trabalho (2021)

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.2.3. GLICEROL

O glicerol foi o álcool que obteve maiores taxas de produção de H<sub>2</sub> (1.809  $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). Diversos estudos utilizam o glicerol como reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>. Kozlova *et al.* (2021) realizaram a dopagem da platina (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O) no P25 por

redução química utilizando o  $\text{NaBH}_4$  e o comparou ao  $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ , constatando-se que o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  apresentou superioridade. Seu estudo obteve uma taxa de produção de  $\text{H}_2$  inferior à deste trabalho, apesar de ter sido realizado em tempo reacional superior (10 horas). Além disso, o percentual de platina utilizado em seu estudo foi 10 vezes maior do que deste trabalho, demonstrando a relevância do presente trabalho.

López-Tenllado e colaboradores (2019) realizaram a dopagem da platina no P25 pelo método de deposição por precipitação, comparando sua aplicação no glicerol e em outros álcoois, os quais revelaram que o isopropanol apresentou maior TPH, sendo este fato atribuído à oxidação deste álcool, levando a produção de mais intermediários que contribuíam para a redução do  $\text{H}^+$  em  $\text{H}_2$  do que nos outros álcoois estudados. Mohan e colaboradores (2020) investigaram os efeitos do óxido de grafeno reduzido (rGO) e platina sobre o  $\text{TiO}_2$  para a produção de  $\text{H}_2$  na luz visível, em que o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  superou os catalisadores dopados com platina, rGO e  $\text{TiO}_2$  combinados, elucidando que o rGO e Pt não funcionam bem juntos na produção de hidrogênio, apesar de reduzir a taxa de recombinação do par elétron/lacuna do  $\text{TiO}_2$  significativamente. Reforçando, assim, a superioridade do  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ .

Apesar dos recentes trabalhos apresentarem uma TPH superior ao presente estudo, a quantidade produzida foi bastante significativa, levando em consideração o reduzido percentual de platina (0,1%), o que reduz o custo na produção do catalisador, já que um grama do precursor da platina ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) custa em média R\$ 525,00 (SIGMA ALDRICH). Outro ponto importante é a fonte luminosa utilizada, que neste trabalho foi a lâmpada de xênon, a qual tem um custo mais reduzido do que as principais fontes utilizadas (UV-A), além de simular a radiação solar. Na Tabela 6 estão dispostos estudos recentes utilizando o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  como catalisador e o glicerol como reagente de sacrifício, comparando alguns parâmetros de cada trabalho.

**Tabela 9** - Trabalhos recentes utilizando o  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  e o glicerol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de glicerol	Percentual de platina	Fonte luminosa	Tempo reacional	$\text{H}_2$ produzido	Referência
0,5 g.L <sup>-1</sup>	5 %	1 %	Lâmpada LED 30 W (250-700nm)	10 horas	1.350 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Kozlova et al. (2021)
1,5 g.L <sup>-1</sup>	5 %	0,5 %	4 Lâmpadas UV 8W (365 nm)	4 horas	2.000 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Vaiano et al. (2018)

1 g.L <sup>-1</sup>	10 %	0,5 %	Lâmpada UV (365 nm)	6 horas	3.333 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	López-Tenllado et al. (2019)
0,05 g.L <sup>-1</sup>	5 %	1%	Lâmpada Philips 27 W (435 nm)	6 horas	13.300 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Mohan P et al. (2020)
2 g.L <sup>-1</sup>	5 %	0,5 %	Luz solar	5 horas	173.000 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Lakshmanareddy et al. (2019)
0,5 g.L <sup>-1</sup>	3%	0,1%	Lâmpada Xênon 35 W (350 – 800 nm)	6 horas	1.809 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Este trabalho (2021)

Fonte: Elaborado pelo autor

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Pt/TiO<sub>2</sub> foi eficiente na produção fotocatalítica de hidrogênio em comparação ao TiO<sub>2</sub> comercial. Além disso, o percentual de platina utilizado foi de 5 a 20 vezes menor do que nos trabalhos mais recentes utilizando esse catalisador e os álcoois estudados, obtendo-se, mesmo assim, resultados promissores em comparação a demais estudos. O estudo possui relevância no campo das energias renováveis, podendo ser utilizado como base para aprofundamentos nos estudos de produção de H<sub>2</sub> utilizando a fotocatalise heterogênea em escala piloto e industrial.

## REFERÊNCIAS

ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 696–719, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>>..

BARBA-NIETO, I.; CAUDILLO-FLORES, U.; GÓMEZ-CEREZO, M. N.; KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Boosting Pt/TiO<sub>2</sub> hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125665, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>>..

CHEN, W. T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H. N.; et al. Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol-water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499–513, 2015.

ESTAHBANATI, M. R. K.; FEILIZADEH, M.; ILIUTA, M. C. Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 483–492, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.016>>..

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. . Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor

Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

HUANG, C. W.; NGUYEN, B. S.; WU, J. C. S.; NGUYEN, V. H. A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18144–18159, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.121>>. .

HUANG, Z. F.; SONG, J.; WANG, X.; et al. Switching charge transfer of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Nano Energy**, v. 40, n. May, p. 308–316, 2017.

JOSÈ, J.; JAEN, D.; MONTINI, T.; et al. Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO<sub>2</sub> polymorphs for sustainable hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 167–175, 2016.

KARTHIK, P.; NAVEEN KUMAR, T. R.; NEPPOLIAN, B. Redox couple mediated charge carrier separation in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuO photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7541–7551, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.045>>. .

KENNEDY, J.; BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; et al. Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2018.

KOZLOVA, E. A.; KURENKOVA, A. Y.; GERASIMOV, E. Y.; et al. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO<sub>2</sub> and CuOx/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV light. **Materials Letters**, v. 283, 2021.

KUBACKA, A.; MUÑOZ-BATISTA, M. J.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; OBREGÓN, S.; COLÓN, G. Evolution of H<sub>2</sub> photoproduction with Cu content on CuOx-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a microemulsion method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 214–222, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.005>>. .

LAKSHMANAREDDY, N.; NAVAKOTESWARA RAO, V.; CHERALATHAN, K. K.; SUBRAMANIAM, E. P.; SHANKAR, M. V. Pt/TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst – Effect of synthesis methods on valence state of Pt and its influence on hydrogen production and dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 538, p. 83–98, 2019. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.077>>. .

LI, F.; GU, Q.; NIU, Y.; et al. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts: Role of Pt and product distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 251–258, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.046>>. .

LI, YANG; JIANG, S.; XIAO, J.; LI, YONGDAN. Photocatalytic overall water splitting under visible light over an In-Ni-Ta-O-N solid solution without an additional cocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 731–735, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.092>>. .

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES-JIMÉNEZ, V.; et al. Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on Pt/TiO<sub>2</sub> :



Influence of alcohol structure. **Catalysis Today**, 2019.

LÓPEZ, C. R.; MELIÁN, E. P.; ORTEGA MÉNDEZ, J. A.; et al. Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H<sub>2</sub> production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 312, p. 45–54, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.07.005>>. .

MALDONADO, M. I.; SAGGIORO, E.; PERAL, J.; et al. Hydrogen generation by irradiation of commercial CuO + TiO<sub>2</sub> mixtures at solar pilot plant scale and in presence of organic electron donors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 257, 2019.

MARKOVSKAYA, D. V.; CHEREPANOVA, S. V.; SARAIEV, A. A.; GERASIMOV, E. Y.; KOZLOVA, E. A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> under visible light irradiation on CuS/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S and Ni<sub>z</sub>Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S<sub>1+z</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 146–155, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.090>>. .

MOHAN P, S.; PURKAIT, M. K.; CHANG, C. T. Experimental evaluation of Pt/TiO<sub>2</sub>/rGO as an efficient HER catalyst via artificial photosynthesis under UVB & visible irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 35, p. 17174–17190, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.072>>. .

NOMIKOS, G. N.; PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 249–257, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.018>>. .

RAVI, P.; NAVAKOTESWARA RAO, V.; SHANKAR, M. V.; SATHISH, M. CuO@NiO core-shell nanoparticles decorated anatase TiO<sub>2</sub> nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7517–7529, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.020>>. .

REDDY, N. L.; EMIN, S.; VALANT, M.; SHANKAR, M. V. Nanostructured Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> photocatalyst for enhanced hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 10, p. 6627–6636, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.154>>. .

RICO-OLLER, B.; BOUDJEMAA, A.; BAHRUJI, H.; et al. Photodegradation of organic pollutants in water and green hydrogen production via methanol photoreforming of doped titanium oxide nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 921–932, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.101>>. .

VAIANO, V.; LARA, M. A.; IERVOLINO, G.; et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO<sub>2</sub> with high {001} facet exposure. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 365, n. May, p. 52–59, 2018.

VALEEVA, A. A.; DOROSHEVA, I. B.; KOZLOVA, E. A.; et al. Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021.

VELÁZQUEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; DÍAZ, L.; et al. Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H<sub>2</sub>-production of Pt-TiO<sub>2</sub>. **Journal of**



**Alloys and Compounds**, v. 721, p. 405–410, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314>>. .

WANG, F.; JIANG, Y.; LAWES, D. J.; et al. Analysis of the Promoted Activity and Molecular Mechanism of Hydrogen Production over Fine Au-Pt Alloyed TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 3924–3931, 2015.

WANG, M.; SHEN, S.; LI, L.; TANG, Z.; YANG, J. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 5155–5164, 2017. Springer US.

YANG, Y.; QIU, M.; CHEN, F.; et al. Charge-transfer-mediated photocatalysis of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub>@CdS nanotubes to boost photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 541, n. 1, p. 1–6, 2021.

YOSHIDA, T.; MINOURA, Y.; NAKANO, Y.; et al. XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, p. 012076, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/712/i=1/a=012076?key=crossref.be92db7575ab8e7f28bd71c39358699e>>. .

ZHANG, X.; YANG, M.; ZHAO, J.; GUO, L. Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous degradation of organics over (CuIn)<sub>0.2</sub>Zn<sub>1.6</sub>S<sub>2</sub> solid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 15985–15991, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.014>>. .

# CAPÍTULO 16

## APLICAÇÃO DA REGRESSÃO MULTIVARIADA COMO PREVISÃO DA TAXA MÉDIA DE DESGASTE DO REVESTIMENTO DE CR3C2-NICR

[Manoel Henrique Alves](#), Mestrando em Engenharia na UFRGS, Professor na UNIRITTER  
[Annelise Kopp Alves](#), Doutora em Engenharia pela UFRGS, Professora Associada na Escola de Engenharia da UFRGS.

### RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar numericamente a taxa média de desgaste do revestimento de carboneto de cromo na matriz NiCr aspergido via HVOF em aço, através da regressão multivariada. A modelagem é realizada através de variáveis importantes de entrada no mecanismo de desgaste, a carga estática, velocidade e distância de deslizamento. Para isso foi feita uma pesquisa em artigos publicados em revistas internacionais para formar um banco de dados sobre esse revestimento, com dados experimentais já realizados. Com isso é modelado uma previsão da taxa média de desgaste do revestimento de acordo com tais variáveis gerando uma equação previsor. A modelagem se mostrou forte numericamente para prever o quanto o revestimento vai se desgastar. Pode-se verificar que a carga estática é uma variável determinante na previsão da taxa média de desgaste, sendo uma grandeza diretamente proporcional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Regressão, desgaste, revestimento.

### INTRODUÇÃO

A aspersão térmica surgiu com o objetivo de agregar resistência ao desgaste e à corrosão para o substrato, auxiliando na diminuição de custo e otimização dos processos. E com ela, seus diferentes processos de implementação, como o de HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*), que é o processo de fabricação do objeto de estudo deste trabalho. Uma das aplicações de interesse é no revestimento de tubos de caldeiraria, que são amplamente utilizadas nas indústrias de mineração, gás e petróleo, de transformação entre tantos outros, ou como também nas aplicações em eixos de bombas, afim de reduzir a taxa de desgaste.

O carboneto de cromo é um dos materiais depositados via HVOF, sendo amplamente utilizado como forma de revestimento protetor, o qual promove alta resistência a corrosão e ao desgaste, inclusive em altas temperaturas.

O principal problema de pesquisa é a avaliação da taxa de desgaste do revestimento de carboneto de cromo na matriz NiCr em função das variáveis do ensaio de desgaste. Tal problema busca como hipótese de resultado, uma modelagem das variáveis de entrada e de saída como forma de compreensão do fenômeno.

Para obtenção dessa modelagem utiliza-se o método estatístico de regressão multivariada, selecionando as variáveis de entrada que fisicamente interferem na variável de saída. O conjunto de dados selecionados para formar o *database* deve representar a mais próxima realidade do problema.

Como objetivo geral desta pesquisa, busca-se compreender através do método de regressão multivariada a variação da taxa de desgaste do revestimento de carboneto de cromo aspergido por HVOF em função de suas variáveis.

Como objetivos específicos tem-se:

- i. Elaborar modelo matemático considerando como resposta a taxa de desgaste e como variáveis: carga estática, velocidade de deslizamento e distância de deslizamento;
- ii. Analisar a influência e significância das variáveis na taxa média de desgaste do revestimento;
- iii. Verificar quais são as variáveis predominantes para estimar a taxa média de desgaste.

## METODOLOGIA

Para formação de um banco de dados aplicável para as respostas esperadas, foi necessário selecionar os artigos que traziam informações que auxiliam a modelagem e interpretação do comportamento do sistema. Para este trabalho, foi realizada uma pesquisa de artigos publicados no período de 2016 a 2021, em revistas internacionais e que utilizaram metodologia experimental acerca do revestimento de carboneto de cromo na matriz 25NiCr, e que apresentam dados completos acerca do ensaio de desgaste. Os artigos utilizados são os listados nas referências bibliográficas.

O principal objetivo desse método é equacionar um modelo que explique numericamente a relação de uma variável de resposta com uma ou mais variáveis controladoras de entrada do problema.

De maneira analítica, o método com os dados amostrais passa por uma aritmética matricial para obtenção dos coeficientes betas. Consistindo em:

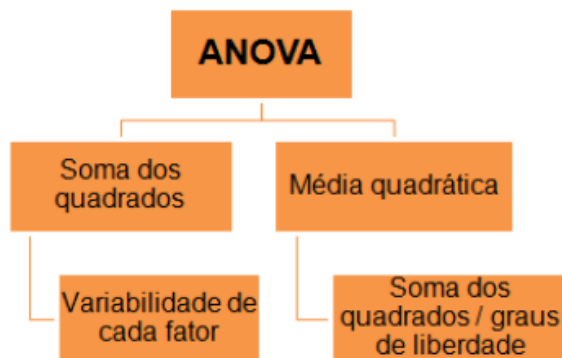
$$\beta = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot y$$

$$\beta = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot y$$

$$\beta = (x^T \cdot x)^{-1} \cdot x^T \cdot y$$

Evidenciando uma predição da regressão por meio dos valores desses coeficientes. Com isso, precisa-se compreender a variação dos dados e ajustá-los em relação às saídas. Para isso é adotado uma análise de variância consolidada para esse método, conhecida como ANOVA (Figura 1), e disponível no *software* Excel, que se trata de uma forma de conferir se os efeitos são numericamente significativos ou não (Piovesan, 2016).

Figura 1: Passos para análise de variância ANOVA



Fonte: Piovesan, 2016

Um dos métodos de estimação mais aplicados nesse modelo e com melhor precisão é o dos mínimos quadrados que define a equação mais próxima dos dados experimentados. De acordo com as relações tabeladas, ou seja, para cada “x” entrada implicando em uma variável de saída, esse método de estimação define os coeficientes de maneira que a soma dos quadrados dos erros seja a menor possível da seguinte maneira:


$$Soma\ dos\ quadrados = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - a - b \cdot X_i)$$

Onde  $\varepsilon$  é o erro, o distanciamento do valor real, e a e b são fatores estimadores, sendo:

$$b = \frac{\sum x_i y_i - n y x}{\sum x_i^2 - n x^2} \quad e \quad a = y - b x$$

Com isso, é possível obter a equação de regressão múltipla do problema modelado. Ela se apresenta na seguinte forma:

$$Y = \alpha + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \dots + \varepsilon$$



Onde as variáveis  $x$  são as de entrada, enquanto a  $Y$  é a resposta do problema. Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são valores obtidos pelo método estatístico, enquanto  $\epsilon$  é o erro previsto na modelagem. O ajuste do modelo é feito por meio de  $R^2$ , p-valor e ANOVA.

Após ajuste do modelo com a análise da variância, é necessário realizar a análise dos resíduos (diferença entre a variável de resposta estimada com a variável de resposta observada). Com a análise de resíduos espera-se verificar se o modelo utilizado é adequado para os dados observados. Existem também algumas formas de se avaliar os resíduos, chamados de pressupostos, e para essa modelagem será utilizado o pressuposto de variância constante (por ser uma regressão multivariada), é o diagnóstico da homocedasticidade.

O diagnóstico da homocedasticidade é simples e gráfico, é plotado um gráfico dos resíduos padrões gerados para cada observação de taxa de desgaste (resposta). Assim espera-se que os pontos de resíduos sejam aleatórios, sem nenhuma tendência na forma de funil ou linear (crescente ou decrescente).

Equacionando assim uma equação que possua como resposta  $Y$  a taxa média de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{mN}$ ), em função das seguintes variáveis:

- $X_1$  é a carga estática em N;
- $X_2$  é velocidade de deslizamento em m/s
- $X_3$  é a distância de deslizamento em m.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para essa análise foram escolhidas variáveis que são características específicas do ensaio de desgaste abrasivo, a velocidade de deslizamento, a carga estática e a distância percorrida, são variáveis completamente independentes, mas que se relacionam diretamente com a taxa média de desgaste, essencial para aplicação desse método.

Assim com base no banco de dados, foram selecionados os resultados que contemplem todas as variáveis de interesse dessa análise, assim obteve-se 29 observações possíveis de serem utilizadas como entrada, e efetuando o tratamento de dados da modelagem, o refinamento de qualidade, obteve-se 20 observações (Tabela 1).

Tabela 1: Dados de entrada

X1	X2	X3	Y
Carga estática (N)	velocidade de deslizamento (m/s)	distância de deslizamento (m)	Taxa média de desgaste (mm <sup>3</sup> /mN)
10	0,6	750	3,20E-04
20	0,6	750	5,00E-04
30	0,6	750	9,50E-04
10	0,1	5000	1,58E-06
10	0,1	5000	3,13E-06
15	0,25	1256	5,20E-04
15	0,5	1256	4,80E-04
15	1	1256	3,30E-04
15	1,5	1256	2,50E-04
30	0,25	1256	7,50E-04
30	0,5	1256	6,50E-04
30	1	1256	4,00E-04
45	0,25	1256	1,05E-03
45	0,5	1256	8,50E-04
60	0,25	1256	1,45E-03
60	0,5	1256	1,30E-03
5	0,1	3000	5,00E-12
5	0,2	3000	2,80E-11
10	0,1	5000	2,00E-06
10	0,1	5000	9,00E-05

Fonte: Própria.

Assim efetuando a regressão multivariada, primariamente pode-se obter a estatística da regressão, compilada na Tabela 2.

Tabela 2: Estatística de regressão

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,983219
R-Quadrado	0,96672
Erro padrão	0,00013
Observações	20

Fonte: Própria.

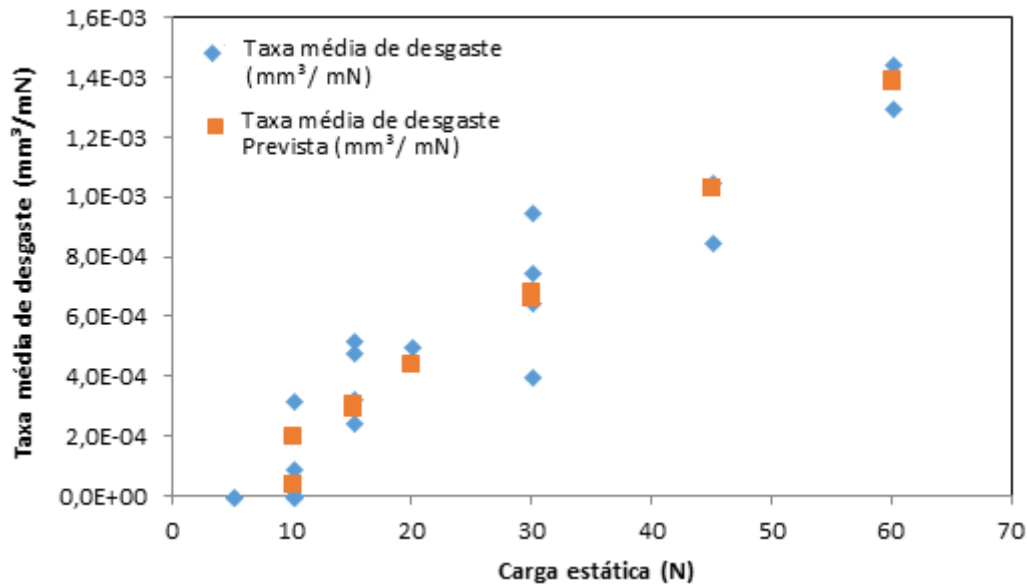
Pode-se visualizar que o R múltiplo está elevado, também expressando uma boa correlação entre as variáveis com vistas a resposta do modelo.

Nessa modelagem o R-quadrado está indicando que 96,67% dos dados de previsão coincidem com os dados do banco de dados, como pode-se ver na curva de previsão de alguma das variáveis, como ilustram as Figuras 2 e 3. O R-quadrado expõe a qualidade do modelo em relação às demais modelagem, visto a abrangência eficaz da cobertura dos dados de entrada. Para uma regressão multivariada é fundamental que o modelo apresenta o R<sup>2</sup> elevado, é o chamado teste de colinearidade ou multicolinearidade da regressão. Essa porcentagem não leva



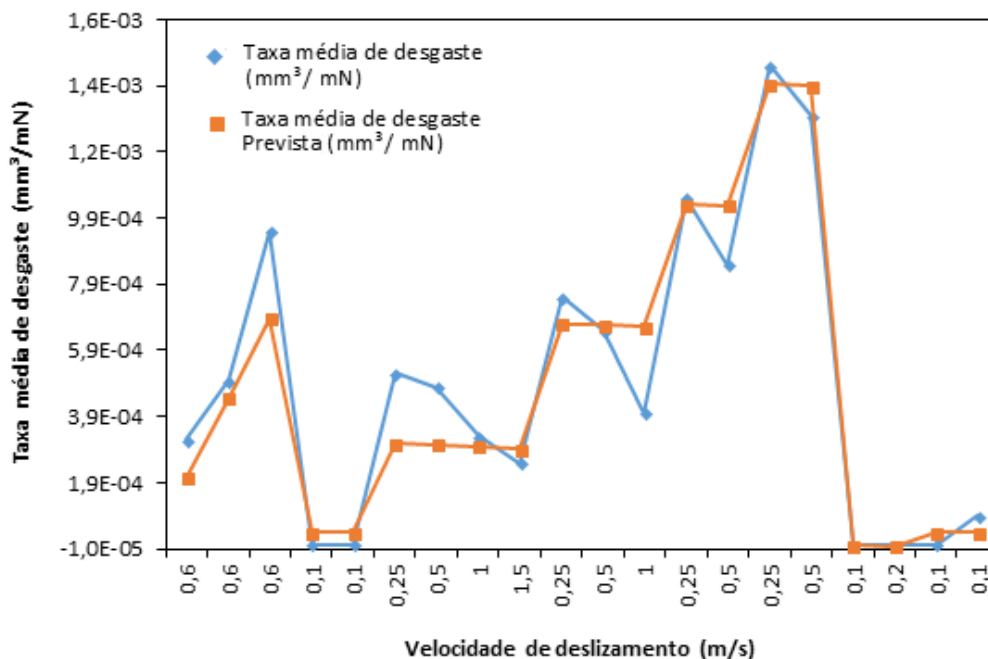
em consideração o desvio do erro padrão, que indica a possibilidade de variação para mais ou para menos.

Figura 28: Previsão da taxa de desgaste em relação a carga estática




Fonte: Própria.

Figura 3: Previsão da taxa de desgaste em relação a velocidade de deslizamento



Fonte: Própria.

Na Figura 2 pode-se visualizar, mesmo sendo um gráfico de análise de  $R^2$ , que existe uma tendência crescente em relação a carga estática e o desgaste. De acordo com a pesquisa de Bolelli *et al.* (2016), que avaliou o comportamento tribológico do mesmo revestimento de



carboneto de cromo, constatou que conforme aumenta-se a carga estática sobre a amostra, há aumento na perda de massa do revestimento através do mecanismo de desgaste abrasivo.

Matikainen *et al.* (2017) também mostraram em sua pesquisa a comparação da perda de massa de aço carbono quando há aumento da carga estática, com a finalidade de comparar a redução do desgaste quando o substrato é revestido, verificando que uma amostra estando revestida ou não apresenta maior taxa de desgaste quando há aumento da carga estática, contudo o revestimento reduziu em mais de 99% a taxa de desgaste. Neste trabalho, o aumento da taxa média de desgaste com a carga estática é constatado nesta modelagem por meio de uma relação linear.

Esse efeito é esperado também porque quanto maior é a carga estática, maior é o coeficiente de atrito que causa remoção por fricção na superfície, e conseqüentemente desprende material da estrutura do revestimento, aumentando a taxa média de desgaste. Esse fenômeno também é encontrado nos trabalhos de Vashishtha e Sapate (2017) e de Vashishtha *et al.* (2018).

Nessa modelagem embora não tenha sido analisado o coeficiente de atrito, a carga estática, a velocidade de deslizamento e a distância de deslizamento são variáveis nas quais o atrito é dependente delas, ou seja, ele é intrínseco à análise, e pode-se avaliar que ele está presente nos coeficientes da Tabela 3.

Karaoglanli *et al.* (2017) expõem uma equação que relaciona a taxa média de desgaste, e as variáveis utilizadas nessa modelagem. A pesquisa valida os dados experimentais por meio da seguinte equação:

$$K = \frac{V}{w \cdot s}$$

Onde K é a taxa média de desgaste, V é o volume desgastado, w é a carga nominal do ensaio e s é a distância de deslizamento. Com isso percebe-se que esta modelagem 3 condiz com a significância das variáveis para o resultado de previsão da taxa de desgaste, condizendo fisicamente com o esperado.

Karaoglanli *et al.* (2017) também explicam que nesse equacionamento conhecer a velocidade de deslizamento é fundamental, pois os experimentos comprovaram que a velocidade deslizamento elevam o volume desgastado, e sua influência é ainda maior para altas velocidades, além de também comprovarem que a taxa de desgaste aumenta quando a carga nominal é aumentada, validando também o gráfico de previsão da Figura 14.

A Figura 3 mostra a previsão da taxa média de desgaste com a velocidade de deslizamento. Segundo Vashishtha e Sapate (2017) em sua pesquisa acerca do mapeamento de desgaste abrasivo do revestimento de carboneto de cromo via HVOF, não existe uma relação simples entre coeficiente de atrito e o desgaste. A pesquisa mostrou que conforme a velocidade de deslizamento aumenta, a taxa de desgaste diminui devido a mudança do coeficiente de atrito. Contudo para velocidade muito baixas, o coeficiente de atrito é alto, o que aumenta a taxa média de desgaste.

Ainda sobre a Figura 3, a principal intenção de se evidenciar os pontos de previsão sobre os pontos de resposta experimental, com esse tipo de gráfico, é poder visualizar que o modelo de previsão está próximo da resposta experimental do banco de dados, podendo assim confirmar a força numérica da modelagem para prever o comportamento de desgaste com as variáveis selecionadas, consolidando o valor de  $R^2$  obtido.

Por conseguinte, a principal informação que se espera desse método é a obtenção dos coeficientes que determinam a curva de previsão do modelo relacionando as variáveis. A Tabela 3 mostra os coeficientes obtidos, e pode-se visualizar o valor-P, que indica qual das variáveis são mais significativas e predominantes em determinar a taxa de desgaste. A velocidade de deslizamento desenvolvida durante o ensaio de desgaste mostrou-se numericamente mais determinante para se estimar o quanto o revestimento pode se desgastar. Vashishtha e Sapate (2017) variaram a velocidade de deslizamento para obtenção de um mapeamento de desgaste e constataram altas diferenças da taxa de desgaste com a variação da velocidade, sendo esta também uma variável crucial para compreensão desse mecanismo.

Tabela 10: Resultados da metodologia de regressão

	<b>Coefficientes</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>Stat t</b>	<b>valor-P</b>	<b>95% inferiores</b>	<b>95% superiores</b>
Carga estática	2,41E-05	1,42E-06	17,0182	4,11E-12	2,11E-05	2,71E-05
Velocidade de deslizamento	-1,3E-05	6,82E-05	-0,19261	0,849547	-0,00016	0,000131
Distância de deslizamento	-4E-08	1,28E-08	-3,1161	0,006284	-6,7E-08	-1,3E-08

Fonte: Própria.

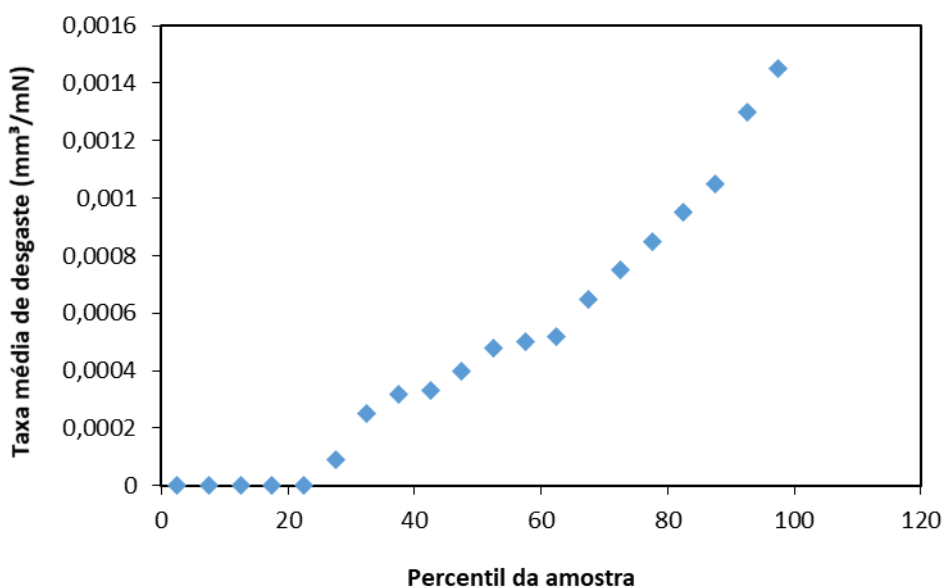
A velocidade de deslizamento é um fator determinante na previsão da taxa de desgaste, assim como a distância de deslizamento. São fatores que se relacionam, mas são completamente independentes um do outro, por isso tão relevantes.

Mishra, Kumar e Sinha (2021) evidenciaram com sua pesquisa que existe uma faixa de velocidade de deslizamento crítica para o revestimento, ou seja, há uma velocidade na qual há

um acentuamento no desgaste, pois é uma velocidade em que as partículas removidas se tornam um terceiro corpo no processo de desgaste, aumentando mais ainda essa taxa. Após se atingir esta faixa de velocidade há um decaimento e estabilidade na taxa de desgaste. Essa faixa crítica de velocidade é encontrada em baixas velocidades e como pode se observar na Figura 3, os pontos com maiores taxas de desgaste são localizados com 0,25 m/s.

A Figura 4 pode-se avaliar a distribuição de probabilidade normal para os dados. Nesta distribuição percebe-se que há abrangência de dados, eles apresentam uniformidade e equidistância entre as amostras, fato que agrega a confiabilidade da previsão.

Figura 4: Gráfico de Distribuição normal



Fonte: Própria.

Para validação numérica do modelo foi feita a análise da variância da regressão, avaliando a adequação da modelagem através da ANOVA da regressão, exposta na Tabela 4.

Tabela 4: Análise da Variância da Regressão

	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>F</b>	<b>F de significação</b>
Regressão	3	8,41E-06	2,8E-06	164,6034	3,1E-12
Resíduo	17	2,89E-07	1,7E-08		
Total	20	8,7E-06			

Fonte: Própria.

Como o valor F de significação é menor que o fator F de significação, pode-se avaliar que a regressão é significativa.

Desse modo utilizam-se os coeficientes da Tabela 4 como reguladores das variáveis da modelagem, sendo:

$$\alpha = 0$$

$$\beta_1 = 2,41 \text{ E-5}$$

$$\beta_2 = -1,3 \text{ E-5}$$

$$\beta_3 = -4,0 \text{ E-8}$$

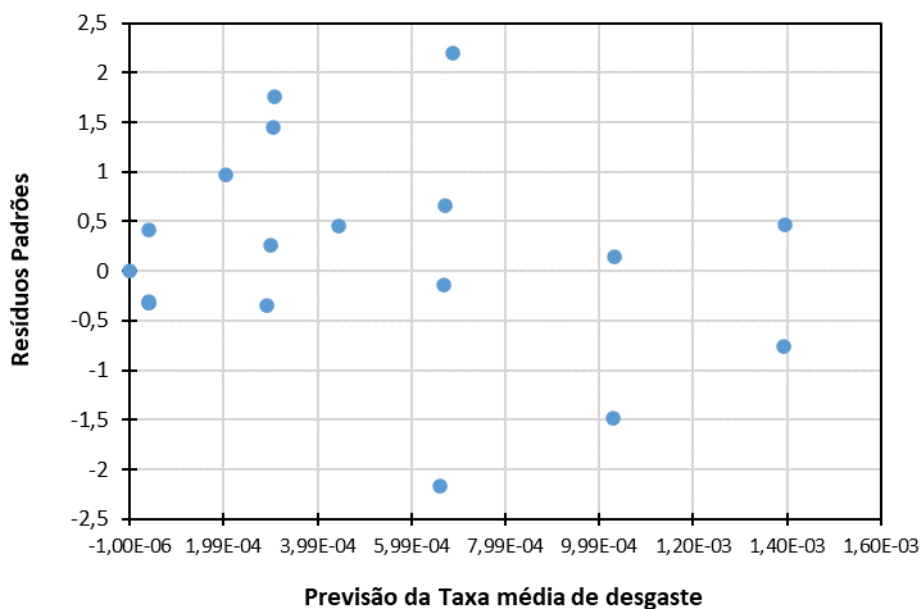
Obtém-se, assim, a equação modeladora de regressão multivariada:

$$Y(X_1, X_2, X_3) = 2,41\text{E-5} \cdot X_1 - 1,3\text{E-5} \cdot X_2 - 4,0\text{E-8} \cdot X_3$$

Onde Y é a taxa média de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{mN}$ ), e as variáveis  $X_1$  é a carga estática (N);  $X_2$  é a velocidade de deslizamento (m/s) e;  $X_3$  é a distância de deslizamento (m).

Em consonância com a metodologia proposta é realizada a análise de resíduos através do diagnóstico de homocedasticidade, que avalia se existe constância nos resíduos apresentado pela comparação dos dados de entrada com os dados de previsão. A Figura 5 a seguir mostra a distribuição dos resíduos padrões em função da previsão de resposta (taxa média de desgaste). Como não há nenhuma tendência (crescente ou decrescente) marcada graficamente, a variância é constante.

Figura 9: Diagnóstico de homocedasticidade da modelagem 3.



Fonte: Própria.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados numéricos encontrados através do método de regressão multivariada, pode-se mapear as principais variáveis no desgaste, com o objetivo de

compreender a resistência ao desgaste do revestimento de carboneto de cromo na matriz NiCr aspergido via HVOF.

Com a modelagem foi possível equacionar (Y) uma previsão da taxa média de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{mN}$ ) considerando as principais variáveis e verificar sua predominância.

A modelagem previu como variável mais significativa dentre as analisadas a velocidade de deslizamento. Os valores de  $R^2$  e R-múltiplo foram relevantes. Pode-se interpretar que estas propriedades se relacionaram com maior coerência na previsão da taxa média de desgaste. Nessa análise pode-se verificar uma tendência linear clara em relação a carga estática, sendo essa modelagem a mais forte para previsão no comportamento da taxa de desgaste.

Com base na coerência física e numérica exigidas nas modelagens, esta análise se mostrou satisfatória para realizar a previsão do comportamento da taxa de desgaste.

Assim os resultados numéricos obtidos, com a previsão da taxa de desgaste, podem ser usados como base para futuros testes experimentais, formando um planejamento experimental mais delineado e preciso.

## REFERÊNCIAS

Bolelli, G.; Berger, L. M.; Börner, T.; Koivuluoto, H.; Matikainen, V.; Lusvarghi, L.; Lyphout, C.; Markocsan, N.; Nylén, P.; Sassatelli, P.; Trache, R.; Vuoristo, P. Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF and HVOF sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr hardmetal coatings. *Wear*, V.359, 2016. In: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.034>>

Karaoglanli, A. C.; Oge, M.; Doleker, K. M.; Hotamis, M.; Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition. *Surface and Coatings Technology*, V.318, 2017. In: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.021>>


Matikainen, V.; Bolelli, G.; Koivuluoto, H.; Sassatelli, P.; Lusvarghi, L.; Vuoristo, P. Sliding wear behaviour of HVOF and HVOF sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-based coatings. *Wear*, V.389, 2017. In: <<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.001>>

Mishra, T. K.; Kumar, A.; Sinha, S. K. Experimental investigation and study of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co-4Cr and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr coating on its sliding wear behaviour. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, V.94, 2021. In: <<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105404>>

Piovesan, J. C. Otimização Multivariada Da Substituição De Agregados De Resíduos De Construção E Demolição Em Concreto. Dissertação UFAM-PPGEC. Manaus, 2016.

Vashishtha, N.; Sapate, S. G.; Sahariah, B. J.; Bagde, P. Microstructural characterization and wear behaviour of High Velocity Oxy-Fuel sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr coating. *Materials Today: Proceedings*, V.5, Part 3, 2018. In: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.089>>





Vashishtha, N.; Sapate, S. G. Abrasive wear maps for High Velocity Oxy Fuel (HVOF) sprayed WC-12Co and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-25NiCr coatings. Tribology International, V.114, 2017. In:<<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.037>>

# CAPÍTULO 17

## EXTENSÃO INTERDISCIPLINAR – O CASO DO PROGRAMA OFICINANDO EM REDE

Midiã Kaddja Nunes de Souza, Graduanda em Engenharia de Produção, Universidade Federal Rural do Semiárido, UFERSA, Mossoró

Maria Aridenise Macena Fontenelle, Docente do curso de Engenharia Civil e do PPGCTI, Programa de Pós-graduação em Cognições Tecnologias e Instituições da Universidade Federal Rural do Semiárido, UFERSA, Mossoró

### RESUMO

A extensão é onde a comunidade acadêmica encontra na sociedade a oportunidade de elaboração da práxis de seus conhecimentos, tendo o objetivo de realizar a inserção social nas camadas mais pobres e excluídas da população, levando consigo conhecimentos científicos e tecnológicos que eram reservados somente para o mundo acadêmico. O artigo apresenta uma pesquisa qualitativa, ocorrida entre os anos de 2017 a 2019, relatadas em diário de bordo buscando compreender percursos de vida e atualização dos modos de conviver que pôde ser observado nas ações dos clientes. Esse estudo visa compartilhar um relato de experiência no Projeto de Extensão oferecido pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido, intitulado Programa Oficinando em Rede e Saúde Mental, e sua influência na sociedade compreendendo mudanças cognitivas e afetivas através de tecnologias leves como a pintura em aquarela e a cenopoesia, promovendo uma melhor qualidade de vida aos clientes.


**PALAVRAS-CHAVE:** Extensão, Cenopoesia, Aquarela.

### INTRODUÇÃO

A extensão universitária é considerada um dos pilares do ensino superior no Brasil, que fomenta não somente a formação profissional e humanística, mas também a transformação social. (DESLANDES E ARANTES, 2017).

Aproximar discentes universitários da sociedade torna-se sua importância gradativa na contemporaneidade, objetivando a educação futura não apenas no âmbito universitário, mas em sua atuação na modificação da sociedade e do tempo.

Como forma de favorecer a relação aluno-sociedade, faz-se necessário uma política de extensão universitária, que propicie a interação e diálogo entre eles, no intuito de identificar novas ideias, criações, inovações, promovendo ações de extensão, possibilitando novas propostas sociais, produtivas, técnicas ou tecnológicas que alteram e promovem impacto na vida das pessoas.



As práticas de cuidado na saúde mental constroem-se a partir da experiência do Programa Oficinando em Rede e Saúde Mental na cidade de Mossoró-RN. Contando com depoimentos e relatos vivenciados por clientes atendidos nos Centros de Atenção Psicossocial e estudantes participantes do projeto de extensão.

Esse estudo visa compartilhar um relato de experiência no Projeto de Extensão oferecido pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido, intitulado Programa Oficinando em Rede e Saúde Mental, e sua influência na sociedade compreendendo mudanças cognitivas e afetivas através de tecnologias como a pintura em aquarela e a cenopoesia, promovendo uma melhor qualidade de vida aos clientes.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**


### **2.1. PROGRAMA OFICINANDO EM REDE**

O programa de extensão, pesquisa e ensino intitulado “Oficinando em rede e saúde mental” é um programa que teve início em meados de 2004, na cidade de Porto Alegre – RS. Construído por Cleci Maraschin e alguns colaboradores, inicialmente com atividades no Centro Integrado de Atenção Psicossocial (Ciaps) do hospital psiquiátrico de São Pedro. O programa envolve a integração de tecnologias leves no trabalho realizado em parceria com as comunidades e os serviços de saúde mental. (RICKES; MARASCHIN, 2011)

Em janeiro de 2012 inspirada pela experiência desenvolvida no CAPS, a professora Karla Demoly, inicia na cidade de Mossoró-RN no Centro de Atenção Psicossocial Infância e da Adolescência (CAPSi), o programa Oficinando em rede e saúde mental em Mossoró, dando início a projetos como “*Tecendo Redes de Cuidado e Aprendizagem*”; “*Oficinando com artes, fotografia, vídeo na saúde mental*”; “*Oficinando com jogos digitais na saúde Mental*” a partir do ano de 2015. Os projetos desenvolvidos têm por objetivo em comum a experimentação de diferentes linguagens como: Pintura, teatro, cirandas, brincadeiras e tecnologias da informação e da comunicação no campo da saúde mental, em ambientes que atendem a comunidade como um todo, ex: crianças, jovens, adultos e idosos que vivem em diferentes circunstâncias de sofrimento psíquico. (DEMOLY, 2017).

No ano de 2017 o programa Oficinando em rede amplia seus horizontes para dois novos CAPS: Centro de Atenção Psicossocial Enf Mariana Neumam Vidal da Costa e CAPS II: Centro de Atenção Psicossocial Antônio Herculano Soares de Oliveira. Permanecendo com oficinas no CAPSi: Centro de Atenção Psicossocial da Infância e da Adolescência.

O programa oficinando em rede reúne-se semanalmente em Mossoró nos CAPSs e para



continuidade do projeto com pesquisas e extensão, o referido programa conta com bolsistas e docentes de áreas distintas como: Bacharelado interdisciplinar em ciência e tecnologia, Engenharias, Direito, Computação, Medicina, Licenciatura em educação do campo, e Administração de uma Universidade Federal de Mossoró-RN.

As linguagens aqui citadas utilizadas nas oficinas com os clientes (Pessoas atendidas no contexto da saúde Mental) é um fator determinante e de extrema importância na diferença entre esse projeto e as diferentes comunidades, artistas e clientes que fazem parte do programa. Considera-se a princípio o engajamento dos seus participantes no fazer das artes e atos cenopoéticos.

## **2.2. EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA E A ENGENHARIA**


O objetivo da educação do futuro não está em adequar somente os estudantes para o mercado de trabalho, mas também permitir que eles atuem na modificação da sociedade e do seu tempo. Oferecer novas modalidades de ensino e aprendizagem é responsabilidade das universidades que planejam continuar relevantes nesse futuro. (VILELA et al. 2016).

Aproximar a universidade da sociedade é uma missão cada vez mais importante na contemporaneidade. Como forma de favorecer essa aproximação, faz-se necessário uma política de extensão universitária capaz de promover ações de extensão que dialoguem e interajam com ela, identificando ideias criativas e inovadoras ou mesmo possibilitando arranjos e rearranjos sociais, produtivos, técnicos ou tecnológicos que alterem ou promovam impacto na vida das pessoas e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de vida.

No âmbito universitário uma das grandes preocupações no egresso dos alunos a instituição está diretamente refletida nos esforços das mesmas em agregar a grade curricular dos cursos de graduação existente alguma atividade de extensão a qual possibilite o aluno a desenvolver competências e proporcionar aprendizagem profissional. Através de aulas teóricas é possível obter uma visão diferente para atuação no processo produtivo das organizações, além de compreender e interagir com a sociedade.

A extensão é onde a comunidade acadêmica encontra na sociedade a oportunidade de elaboração da práxis de seus conhecimentos, tendo o objetivo de realizar a inserção social nas camadas mais pobres e excluídas da população, levando consigo conhecimentos científicos e tecnológicos que eram reservados somente para o mundo acadêmico.

Oliveira et al (2013) explica que os cursos de Engenharia, reconhecendo a importância social e técnico-científica de sua atividade-fim, estabelecem alguns objetivos principais no setor



da extensão como por exemplo, estimular estudantes e professores para o desenvolvimento de atividades de extensão; Identificar segmentos econômicos, sociais e do setor produtivo onde possam ser desenvolvidas ações de engenharia pelos alunos de graduação; Promover a interação de discentes e docentes com comunidades carentes para viabilização de projetos necessários ao seu desenvolvimento; e Estimular a elaboração de projetos solidários interdisciplinares nos cursos. Oliveira et al (2013) também considera que as atividades de extensão são um meio de envolver estudantes de diferentes cursos e de diferentes níveis e professores em situações da vida da comunidade, com riqueza de detalhes, sentidos e percepções que não são abordados em livros didáticos.

Dessa forma, pode-se perceber uma relevância na aprendizagem profissional pela participação nas atividades disponíveis nas extensões universitárias existentes. Assim, tanto a universidade quanto a sociedade tem um saldo positivo na realização de ações fundamentadas no conhecimento científico e no desenvolvimento sustentável. (OLIVEIRA et al, 2013)

### **2.3. CENOPOESIA NA SAÚDE MENTAL**

O programa *Oficinando em rede e saúde mental* organiza-se entre os anos 2015-2017 na forma de oficinas que são pensadas em encontros semanais deicineiros, pesquisadores e professores supervisores de projetos individuais e/ou coletivo de extensão e pesquisa. (DEMOLY; FONTENELLE; CHAGAS, 2017).

No decorrer desses anos, oficinas com computadores, tabletes, câmeras fotográficas, tintas, linhas, papéis, cordas tornavam-se presentes nos encontros com os CAPS e tanto a comunidade como osicineiros estavam familiarizados com as oficinas em questão. O grande desafio foi o de aprender o método do fazer com o teatro, sob orientação de Ray Lima, Junior Santos e inspirados por leitura do médico psiquiatra e ator, Vitor Pordeus (DEMOLY; FONTENELLE; CHAGAS, 2017, deu-se início as oficinas de cenopoesia na saúde mental.

A Cenopoesia na saúde mental teve início no programa *Oficinando em rede*, podendo-se observar a potência e importância deste novo conceito no modo de lidar com o sofrimento psíquico através das múltiplas formas de linguagem, no expressar e no fazer artístico existente em cada cliente. (DEMOLY; FONTENELLE; CHAGAS, 2017)

Inicialmente construído pelo educador popular em saúde, reconhecido poeta e ator nordestino da região de Icapuí-CE, Ray Lima (LIMA, 2012) juntamente com outros educadores desenvolveram práticas de cuidados repassadas e ensinadas aosicineiros que integram poesia, cantigas, afeto, teatro, brincadeiras, o expressar do ser. A cenopoesia passou a ser parte do

oficinando em rede de Mossoró visando possibilitar a inserção de linguagens e tecnologias leves no trabalho da saúde mental. A partir de sua integração as demais oficinas percebe-se a interação dos clientes jovens e adultos que procuram ampliar e interagir criativamente no fazer.

A cenopoesia trouxe ainda o desenvolvimento de práticas de cuidados como o “*corredor de cuidados*” e a “*feira somasempre*”.

O corredor de cuidados (Figura 01) consiste em um corredor formado por filas indianas, onde clientes, colaboradores, pesquisadores interagem entre si independente de suas posições sociais, e/ou psíquicas, trazendo em uma de suas extremidades inicialmente recebendo uma massagem, e passando de olhos fechados pelo corredor, cuidados onde todos dizem aquilo que deseja de bom, ou demonstram de alguma forma todo o carinho e gratidão. Ainda no corredor de cuidados de olhos fechados em sua extremidade final, é acolhido e recebido com abraço e assumindo o lugar do acolhimento. As experiências descritas por todos que passam é de renovação das energias, e o acolhimento e sentimentos bons transpassados a cada passo dado no corredor de cuidados.

**Figura 01:** Corredor de cuidados VII jornada de saúde mental (Ray Lima canta enquanto acontece o cuidado em si e no outro)



Fonte: Arquivo do programa *oficinando em rede* (2018)

O Corredor de Cuidados é uma vivência trabalhada na Educação Popular em Saúde há muitos anos. Os responsáveis Vera Dantas e equipe solicitam para todos e todas formarem duas filas, um/a em frente ao/à outro/a. Um chocalho cheio de sons e energias animam os participantes e membros da equipe com suas mãos, perfumes de plantas medicinais preparam espiritualmente cada uma, cada um, fazendo pequenas massagens. Depois, um a um, adentra-se e passa-se no corredor humano, olhos fechados, bem devagar. Os que estão no corredor fazem gestos de afeto, oferecem ao que caminha o melhor de si: gestos, toques e palavras amorosas de cuidado vão compondo o ambiente sensível dos cuidados na saúde mental. Ao



final, quem já passou pelo Corredor abraça quem vem chegando. Depois, em uma roda de conversa, os participantes poderão narrar como se sentiram e, assim, favorecem à equipe e a todos novas aprendizagens.

A feira Somasempre (Figura 02 e 03) é uma “feira” onde todos passam seus conhecimentos de cuidados, seja por brincadeiras ou artesanato, ou poesia. Com muita brincadeira e cirandas, a feira é uma soma de conhecimentos, práticas de cuidados e acolhimento para todos que participam.

**Figura 02:** Feira Somasempre (Na imagem ciranda, realização do teatro do oprimido com a presença de Vitor Pordeus, e barraca do teatro onde foi realizado jogos para atores e não atores baseado no livro de Augusto Boal)



**Fonte:** Arquivo do Programa Oficinando em Rede (2019)

Ray Lima, educador popular em saúde, assim descreve a Feira do Soma Sempre (Figura 03): “Quem vai à Feira do Soma Sempre deve ter em mente que na vida (sistema livre, fluido em rede-roda aberta) nada se perde, onde ninguém prospera sozinho “parado esperando a morte chegar”. Ali ou aqui ninguém espera, conquanto tudo se espera do encontro com o outro. Cada um age e interage o tempo todo no sentido de construir novas possibilidades de ser e agir (com outros), em busca de novo ser e ser de novo enriquecido, recriado, seja em sua organização, no trabalho, na escola; seja na praia, na igreja, no estádio, na praça, no campo ou na cidade.

Quando uma prática vira experiência e, por sua vez, está se transformando em conhecimento, em saber, significa que mais do que atores nos tornamos também autores do

processo da vida e da história humana que expande para além de nós no tempo-espaço das relações que nos metemos. Por isso, acreditando que todos somos portadores de experiência e saber, do mesmo modo temos algo a oferecer e a receber do mundo, de outrem. Sendo assim, ninguém é pobre o bastante para nada ofertar, como ninguém é rico suficientemente para abnegar. Em outras palavras, ninguém absolutamente se basta a si mesmo que independa do convívio ou da interação com o(s) outro(s). A autossuficiência, a penúria, a indiferença e a indisposição não cabem como produto ou valor de escambo na Feira do Soma Sempre e produção do comum. Aqui e lá sempre há o que se apreender, o que dar e receber.

E o receptivo para abrigar tantas práticas, experiências e saberes novos advindos da interação e do compartilhamento com o outro é a nossa estrutura mental e física fluida e livremente distribuída associada à curiosidade como ao desejo de aprofundar nossa humanidade e expandi-la. Aliás, a humanidade já se encontra em nosso meio, basta que a ativemos em nós.

A Feira do Soma Sempre não seria o lugar de produção de estratégias, modos de pensar e agir para lidar ou encarar o advento do buraco negro de um sistema que tudo sabe, tudo pode, tudo controla, tudo possui, acumula, deforma, absorve e devora?

A feira se organiza como movimento em que as comunidades compartilham saberes e experiências e se percebem escutadas a discutir o que estão a aprender nesta busca de promoção da vida no viver com saúde mental”


**Figura 03:** A grande roda - Feira Somasempre



**Fonte:** Arquivo do Programa Oficinando em Rede (2019).

## 2.4. AQUARELA NA SAÚDE MENTAL

A pintura é considerada um veículo através do qual o imaginário pode ser ativado, acessando os conteúdos inconscientes, para que eles possam ser materializados, elaborados e assimilados. Em pinturas de antigos artistas reconhecidos mundialmente, como Da Vinci e Michelangelo, é possível identificar a relação do homem com a religião e como passaram a



olhar a si mesmo, valorizando as curvas humanas que antes eram totalmente cobertas. (FONTENELLE, 2018).

Nise da Silveira médica psiquiátrica opôs-se a tratar clientes em sofrimento psíquico utilizando métodos violentos, utilizados na medicina brasileira para pacientes com transtornos mentais. Dessa forma buscando alternativas nas atividades voltadas para a expressividade, o que levou ao diretor do atual Instituto Municipal Nise da Silveira, a fundar a Seção Terapêutica Ocupacional, na qual a médica distribuiu lápis, papeis, pinceis e telas para os pacientes (renomeados de Clientes por Nise), iniciando a humanização e a arteterapia. Para Nise a ideia de inclusão, transformação e cura, através da arte, era pertinente. (FONTENELLE, 2018).

Inspirado no tratamento humanizado por Nise da Silveira, o Oficinando em Rede passa a oferecer como uma das suas oficinas arte em aquarela.

Aquarela é um tipo de pintura realizada com uma tinta resultante de pigmentos de várias cores misturadas, geralmente com goma arábica, e que precisa ser dissolvida em água para ser utilizada. Além da tinta diferenciada, existe o papel utilizado que para o tipo de pintura deve possuir textura e gramatura diferenciada, já que muito fino pode deformar ou rasgar com a água aplicada sobre o mesmo, uma vez que a quantidade de líquido presente no papel determina a variação de tons.

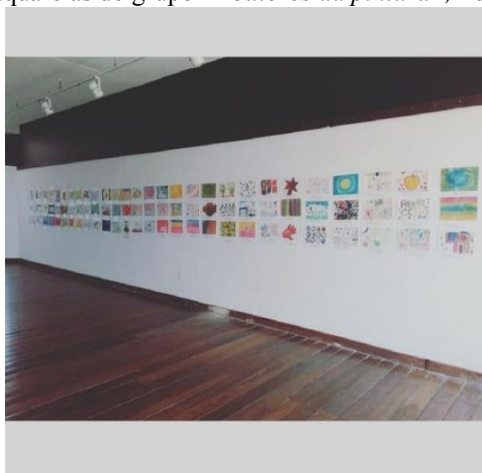
Durante a oficina de aquarelas a pintura é utilizada como expressão de sentimentos e linguagem não verbal, ressaltando alguns exemplos de histórias sobre a arteterapia na vida de pessoas em sofrimento psicológico. Na oficina de aquarela é apresentado a técnica e os materiais utilizados na mesma como:

1. As tintas de aquarela;
2. Os pincéis;
3. Os papéis específicos
4. Potes de água para descansar os pincéis;
5. Esponja para molhar o papel;
6. Tábua de madeira para fixar o papel molhado, antes dos participantes realizarem a pintura.

As aquarelas pintadas durante as oficinas fizeram parte de três Exposições externas (Figuras 04 e 05) das imagens do inconsciente do programa Oficinando em Rede - Grupo doutores da pintura. Sendo duas no memorial da resistência de Mossoró em 2018 e 2019 e outra na biblioteca Municipal em 2019. Foram realizadas também uma exposição em cada CAPS em

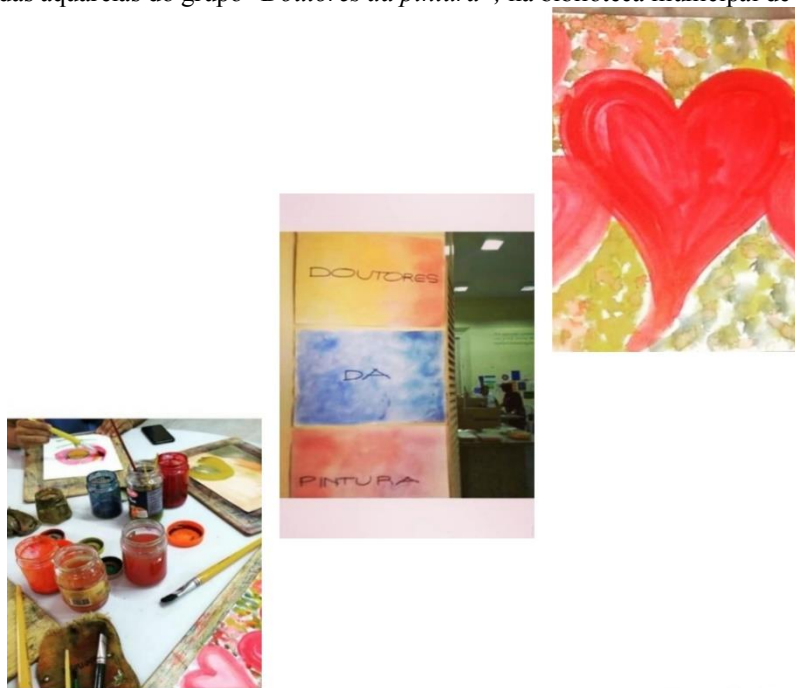
2018 (Figura 06).

**Figura 04:** Exposição das aquarelas do grupo “*Doutores da pintura*”, no memorial da resistência



**Fonte:** Arquivo do Programa Oficinando em Rede (2017).

**Figura 05:** Exposição das aquarelas do grupo “*Doutores da pintura*”, na biblioteca municipal de Mossoró-RN



PhotoGrid

**Fonte:** Arquivo do Programa Oficinando em Rede (2018).

**Figura 06:** Exposição das aquarelas CAPS Enf Mariana Neumam Vidal da Costa



Fonte: Arquivo do Programa Oficinando em Rede (2018).

### 3. MATERIAIS E METODOS


#### 3.1 METODOLOGIA DE ESTUDO

O presente artigo apresenta uma pesquisa qualitativa, ocorrida entre os anos de 2017 à 2019, buscando compreender percursos de vida e atualização dos modos de conviver que pôde ser observado nas ações dos clientes. Além da importância de projetos de extensão no âmbito acadêmico.

Os atos cenopoéticos tiveram como base o livro “Jogos para atores e não atores” de Augusto Boal, além da referência em cenopoesia dos poetas e atores Ray Lima, Junior Santos, e o psiquiatra e ator Vitor Pordeus.

As oficinas de cenopoesia e aquarela na saúde mental funcionam como tecnologias leves em saúde mental, com o objetivo do fazer em coletivo, com a presença da escrita em diários de bordo para registrar os encontros e produções assim como as evoluções dos clientes que participaram das oficinas, além de entrevistas com os mesmos, uma perspectiva dos clientes as oficinas do programa, fazendo uma análise qualitativa mediante ao estudo das recorrências percebidas nas autonarrativas dos mesmos.





Bolsistas relatam suas experiências nas oficinas e suas perspectivas sob a importância do projeto de extensão no decorrer da vida acadêmica.

Os clientes aqui descritos tomam para si codinomes de pássaros brasileiros, fazendo alusão a forma como se veem a partir do fazer nas oficinas, por sentirem-se livres.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES


A saúde mental tem sido um tema amplamente discutido no Brasil, e seus paradigmas têm sido constantemente quebrados e novos saberes construídos. As reflexões acerca do campo da saúde mental aumentaram desde que entraram em cena as discussões pela reforma psiquiátrica brasileira. As críticas feitas eram endereçadas principalmente à ciência positivista que legitimou e autorizou o modelo baseado no alienismo e no enclausuramento dos sujeitos ditos doentes mentais (AMARANTE, 2007).

Atualmente, o uso da linguagem artística como forma de intervenção em instituições de saúde mental tem o respaldo de políticas públicas, primeiramente mediante a Lei do SUS nº 8.080 (Brasil, 1990), que prevê a saúde como bem-estar biopsicossocial, garantida por melhores condições de vida que incluem lazer, moradia, trabalho, saneamento dentre outros. A ampliação do conceito de saúde abre possibilidades para pensar os vários aspectos que afetam os sujeitos e a comunidade. O principal marco no campo das políticas públicas que permitiu ampliar as formas de tratamento dos cidadãos em sofrimento psíquico é a aprovação da Lei nº10.216 (Brasil, 2001), conhecida como Lei Paulo Delgado, que regulamenta os direitos desses indivíduos e prevê formas de tratamento que priorizam a reabilitação psicossocial. (FONTENELLE, 2019)

Nise da Silveira (1981) nos ajuda a pensar sobre o afeto catalisador, confrontando sua própria experiência as antigas formas brutais de atendimento aos clientes com diagnóstico de sofrimento psíquico. Nise nos mostra os conhecimentos necessários para cuidar, escutar e compreender as construções dos clientes que vivem em diferentes circunstâncias. O seu trabalho realizado no Hospício Engenho de Dentro do Rio de Janeiro é reconhecido entre todos os que se dedicam a desenvolver práticas de cuidado através da pintura.

O desenvolvimento de oficinas terapêuticas nos CAPS permite a possibilidade de projeção de conflitos internos/externos por meio de atividades artísticas, com a valorização do potencial criativo, imaginativo e expressivo do usuário, além do fortalecimento da autoestima e da autoconfiança, a miscigenação de saberes e a expressão da subjetividade (MARTINS, 2010)





O programa Oficinando em rede na saúde mental é organizado de forma a oportunizar semanalmente encontros com pequenos grupos de clientes atendidos pelos Centros de Atenção Psicossocial de Mossoró-RN. As oficinas envolvem pesquisadores, profissionais em saúde e estudantes (intitulados oficinairos). As oficinas consistem na escuta sensível e atenta de cada cliente em seu percurso e produção que ocorrem na forma da cenopoesia, com cirandas, cantigas, ou da aquarela, com artes em telas.

O presente artigo traz relatos de experiência vivenciados nos CAPS: Centro de Atenção Psicossocial Enf. Mariana Neumam Vidal da Costa e CAPS II: Centro de Atenção Psicossocial Antônio Herculano Soares de Oliveira, localizados nos bairros do Alto da Conceição e Nova Betânia em Mossoró-RN


As oficinas de aquarela deram-se início a partir dos estudos do trabalho de Nise da Silveira, onde foi possível entender que a produção artística dos clientes ou de qualquer outra pessoa vai muito além das representações distorcidas e veladas dos seus sentimentos reprimidos. Como diz a autora, “Uma pintura quase nunca será o mero reflexo de sintomas” (SILVEIRA, 1981).

Com as oficinas de aquarela foi possível perceber a evolução dos clientes e do expressar através das pinturas. Alguns relatos de experiência se fazem presentes sob as oficinas vivenciadas nos anos de 2017 á 2019, clientes relataram a partir da forma como se viam e o que mudou depois do fazer.

“[...]Não direi que sou uma pintora de imagem reconhecida por apenas olhar, pois cada artista tem sua maneira de expressar o que vê e deseja que os outros vejam. Mas, como explicar tão claramente eu não pinto árvore, casas, animais e etc., que sejam vistos no primeiro olhar de um admirador de quadros. Eu pinto árvore, casas, rostos, animais e etc., de uma maneira abstrata onde só uma pessoa que gosta de arte pode ver. Não quero que vejam em mim o que muitas já viram. Quero que vejam nas pinturas o que a alma interior pode enxergar.” (Beija-Flor) – (Diário de bordo 2017 á 2019)

Quando perguntado para Beija-Flor como sentia-se através da aquarela, seu relato foi de se sentir-se viva. É perceptível ainda nos CAPS reflexos do alienismo e enclausuramento proporcionado por décadas pelo antigo manicômio, onde clientes para estar bem precisam de doses de remédios e em sua maioria passam seus dias entorpecidos de medicamentos, do quais não conseguem libertar-se por achar que de alguma forma só estarão realmente bem por conta das doses medicamentosas. As oficinas demonstram outros métodos de reabilitação psicossocial.

“ [...] Uma nova pessoa capaz de seguir meus próprios passos, de sonhar e realizar meus sonhos. Me sinto viva, me sinto uma artista que ama o que faz. Me sinto forte



para enfrentar os medos que antes me controlavam, me sinto capaz de criar, de poder ajudar os que um dia foram como eu era antes”. (Beija-Flor) – (Diário de bordo 2017 a 2019)

A mudança na autoconfiança dos clientes, o uso das cores que antes causavam pânico por trazer lembranças que as atormentavam, a confiança da própria família com a mudança perceptível faz com que os clientes se sintam úteis e com autoestima elevada, faz perceber que fazem parte de um todo, que a muito pensavam não existir mais.


“[...] Depois dos Doutores da Pintura me tornei uma pessoa conhecida e isso foi muito bom para minha autoestima. Hoje não me sinto uma simples paciente do CAPS, me sinto uma doutora, não de pessoas, mas da arte, do amor, da descoberta do criar. Me sinto viva e muito feliz. Oficinando em Rede – Doutores da Pintura”. (Beija-Flor) – (Diário de bordo 2017 a 2019)

Nas oficinas de teatro/cenopoesia realizadas no CAPS: Centro de Atenção Psicossocial Enf Mariana Neumam Vidal da Costa, são inspiradas no livro *“jogos para ator e não ator”* do dramaturgo brasileiro e director Augusto Boal. Boal repensou o teatro e criou uma proposta teatral diferenciada, fundando o Teatro do Oprimido. O seu teatro foi pensado para todos, atores e não atores. Durante as oficinas de teatro foram utilizados os diversos jogos e exercícios do Boal.

De acordo com Augusto Boal, o “teatro do oprimido” transforma o espectador em sujeito atuante, fazendo com que o próprio espectador se torne protagonista, conscientizando de sua autonomia diante de fatos cotidianos.

Os clientes em sua maioria sentiam-se reprimidos e envergonhados em realizar os exercícios, assim os oficinairos realizavam em um primeiro momento. Logo cobertos de gargalhadas, sorrisos e coragem, os clientes, um a um, iam inserindo-se nas brincadeiras e logo todos eram atores, e faziam teatro expressando toda forma de pensar, agir e viver.

As oficinas de teatro eram subdivididas em três momentos, o primeiro momento compreendia a escuta sensível e atenta dos clientes, inicialmente os clientes expressavam relatos de como estavam. Nesse momento era perceptível a necessidade que cada um tinha sobre o ser escutado, por muitas vezes em seus relatos, lágrimas se faziam presentes, em sua maioria expressavam-se como descontentes, em muito diziam não se sentir mais úteis para a sociedade pois era dessa forma que pessoas em seu meio os faziam enxergar-se. Após os relatos e a escuta atenta o corredor de cuidados se fazia presente, seguindo de cantigas animadas de Ray Lima como *“eu quero pegar o sol”*. Em um segundo momento as brincadeiras de Augusto Boal davam início ao teatro do oprimido. Os clientes aderem o ritmo do teatro e começam a trazer para a dramaturgia suas próprias verdades, onde o final eles mesmos que eram protagonistas



atuantes de suas próprias histórias. Logo em um terceiro momento após cirandas e cantigas, os clientes relatavam o que sentiram após o final de cada oficina.

Em todo o processo muitos informaram o quão importante o programa oficinas em rede estava sendo para o sentir-se útil, para o “ser protagonista da minha própria história”, a importância da identidade, do chamar pelo nome e o tratamento como igual fez com que a autoestima e autoconfiança de muitos clientes fossem significativas, para alguns a comunicação que antes era reprimida e limitada apenas por gestos tornava-se parceira de conquistas.

Um dos exercícios do Augusto Boal consiste em uma pessoa começar uma história onde encenava e logo após outro já se fazia presente e complementando com criatividade e animação, gestos, sentir e a semelhança com a realidade eram notórios de forma que era possível perceber histórias contadas de seus mais íntimos desejos, desde o querer andar e demonstrar toda gratidão pelo esforço de sua família, até princesa encantada que conseguiu seu final feliz.

O aprendizado através da cenopoesia permitiu aos envolvidos participarem ativamente, tornando-os conscientes de suas próprias autonomias, vivenciando papéis onde não existe distinção de quem é protagonista ou espectador, dando a oportunidade de transformar as cenas em que nelas estão inseridos podendo através da oficina modificar suas próprias realidades.

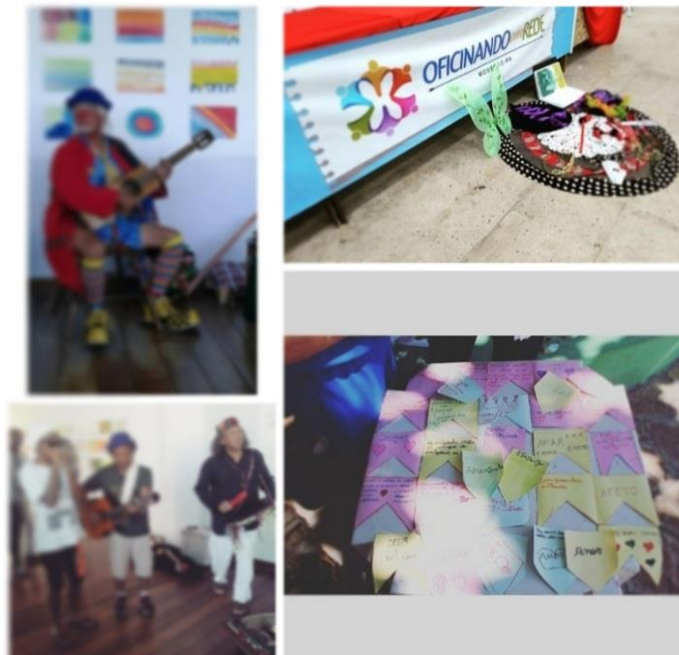
Um dos eventos tão esperados por todos os clientes é a Jornada do Programa Oficinando em Rede e Saúde Mental (Figura 07). As jornadas acontecem anualmente e integram ações do programa de extensão oficinas em Rede da UFERSA em Mossoró e cidades circunvizinhas. Anualmente uma temática diferente é lançada. As jornadas de estudo estão integradas ao trabalho miúdo, imenso e continuado do fazer junto com artistas, clientes dos CAPS, onde se faz presente, cirandas, corredores de cuidados, brincadeiras de modo a cuidar da saúde mental ao mesmo tempo em que se cuida do mundo que se vive.

Clientes, doutores, autoridades, poetas, cenopoetas, artesãs, atores, alunos, pesquisadores, reunidos com um propósito. Em um ambiente regado de emoções, carinho e afeto, histórias surgem, emoções são apresentadas e representadas. Um resumo de todas as oficinas, trabalho e pesquisa em um só lugar.

O programa oficinas em rede é presente e significativo na evolução do ser em sofrimento psíquico. Nas jornadas abre espaço para relatos, trabalhos e exposições de todos os públicos e alguns relatos de clientes sobre o programa, e sua importância no tratamento de cura e libertação.

“[...] Eu gosto de fazer as pinturas, eu gosto de pinta-las, eu gosto de exibir, porque eu acho importante que a gente faça aquilo que a gente gosta. E exibi-las para o público é gratificante porque você vê cada pessoa observando e dando valor aquilo que você faz. É... eu quero participar assim... A minha vida não é fácil de ser contada, não é fácil de ser explicada, não é fácil de ser falada ao público, [...] Eu quando criança tive um pouco dos meus problemas mentais, tive meus abusivos, teve minhas desconsiderações que eu fui muito desconsiderada quando criança, não vivi uma infância muito boa, não sei muito o que é viver a vida. A maioria das vezes eu passo por ela. Oficinando em rede, foi muito importante para mim, porque desenvolveu mais minha capacidade de me expressar, com esse programa eu consigo falar para as pessoas aquilo que eu guardo pra mim mesmo, e eu acredito ser importante as pessoas saberem um pouco da nossa história. [...]” (Bem-ti-vi) – (Diário de bordo 2017 a 2019)

**Figura 07:** VIII Jornada Oficinando em rede




**Fonte:** Autoria própria. (2019)

A extensão é uma via de mão dupla, onde possibilita a interação do meio acadêmico com a sociedade, tendo como princípio básico contribuir para o desenvolvimento e transformação desta. Além de ser fundamental para a formação profissional, o programa oficinando em rede e saúde mental possibilita a inserção da pesquisa e interdisciplinaridade entre o ser e o fazer, contribuindo não apenas nas pesquisas acadêmicas como também na interação com a comunidade. Assim como os clientes, os bolsistas do oficinando em rede relatam sua experiência no programa e pesquisas e projetos relacionando a teoria com a prática.

Para Carcará acadêmico do Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia o programa possibilitou o aprofundamento de seus conhecimentos sobre “a importância do projeto de extensão em saúde mental no curso de engenharia”.

“Observa que, em geral, os projetos de extensão têm como objetivo preparar melhor os futuros profissionais para as reais demandas da sociedade, fornecendo uma troca



de conhecimento entre a comunidade acadêmica e a sociedade. As ações de extensão permitem que os alunos coloquem em prática conhecimentos teóricos vistos em sala e, ao mesmo tempo, a reflexão sobre como a formação do estudante interage com as necessidades das comunidades. Alguns programas de extensão têm nas engenharias uma função diferenciada dos demais, como é o caso do projeto *Oficinando Em Rede*, por oportunizar uma experiência e estudos que envolvem a dimensão da subjetividade que não é priorizada no currículo de formação, nas disciplinas” (Carcará) – (Diário de bordo 2017 a 2019).

Carcará indica que:

“O programa *Oficinando em rede* desenvolve mais o lado humano do futuro engenheiro que passa toda uma graduação lidando apenas com números, letras e símbolos, porém passará o resto da vida lidando com pessoas. Considera que, ao integrar as artes e as tecnologias de informação e comunicação, trabalhando com diversos tipos de linguagens: pintura, teatro, jogos, cirandas, o programa ajuda os estudantes bolsistas a desenvolverem as habilidades de comunicação e expressão, o que não se aprende em sala de aula durante sua formação” (Carcará) – (Diário de bordo 2017 a 2019).

Primavera considera que a arteterapia atua como um catalisador, favorecendo o processo terapêutico dos clientes que participam das oficinas de pintura. Como modo de livre expressão do inconsciente, os artistas entram em contato com conteúdos internos e tornam perceptíveis nas telas e nas aquarelas como acontecem as relações entre o mundo interno e externo, seus conflitos e possibilidades de reconfiguração. O estudo de pesquisa realizado por Primavera conta com o aporte teórico de Nise da Silveira e todo o trabalho de Beija Flor artista que integra o grupo “Doutores da Pintura” de um dos CAPS

Pardal é acadêmico do curso de Direito e bolsista PIBIC. Seu propósito é construir conhecimentos sobre a promoção da saúde mental contando com documentos e proposições do campo jurídico. Considera que a universidade pública se sustenta na interseção entre três pilares: o ensino, a pesquisa e a extensão. Desses três, ressalta a extensão que é justamente de onde emergem as perguntas que darão base ao desenvolvimento de pesquisas científicas e a novos conhecimentos que enriquecem o trabalho do ensino.

Pardal considera inicialmente que o programa *Oficinando em Rede* é um desses projetos de extensão capazes de prover aos seus membros a oportunidade de pesquisar nas mais variadas áreas tangentes ao tema maior: saúde mental. Diversos estudos foram engendrados e concluídos por seus colaboradores docentes e discentes, e o número cresce exponencialmente a cada período encerrado.

João-de-Barro manifesta interesse em estudar sobre as possibilidades do teatro como modo de expressão que favoreça a comunicação e a socialização de crianças autistas atendidas no Centro de Atenção Psicossocial da Infância e da Adolescência. Entende que, como modo de agir na linguagem, o teatro e tem muito a contribuir para o desenvolvimento da comunicação e



socialização de crianças autistas. O objetivo é, com o propósito de oportunizar que essas crianças possam se expressar mais livremente, já que para eles, que vivem em um mundo próprio, o teatro pode ser uma linguagem que favoreça a comunicação e interação entre eles, sua família e a comunidade.

## 5. CONCLUSÃO

Neste presente artigo, podemos perceber as transformações afetivas e cognitivas, contando com o percurso dos clientes que participaram do programa Oficinando em Rede e Saúde Mental de Mossoró – RN. O artigo tem por base dados coletados através de relato de experiência exercido nos anos de 2017 a 2019.

Oficinas realizadas através da Cenopoesia e artes na saúde mental, um trabalho promovendo a saúde dos clientes, além da possibilidade de experiência no Projeto de Extensão oferecido pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido, intitulado Programa Oficinando em Rede e Saúde Mental, e sua influência na sociedade compreendendo mudanças cognitivas e afetivas através de tecnologias leves como a pintura em aquarela e a cenopoesia, promovendo impacto aos clientes e conseqüentemente uma melhor qualidade de vida.

O programa Oficinando em Rede e Saúde Mental permitiu através das oficinas ser possível compreender os participantes e a partir delas auxiliar a concentração, memória, linguagem e confiança dos clientes possibilitando a eles a capacidade de compartilhar emoções, ideias e experiências, além de que trabalhando com diversas linguagens como pintura, teatro, cenopoesia, jogos, o programa auxilia os estudantes bolsistas oficinairos a desenvolverem as habilidades de comunicação e expressão, além de oportunizar uma experiência e estudos que envolvem a dimensão da subjetividade que não é priorizada no currículo de formação das disciplinas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARANTE, P. Saúde Mental e Atenção Psicossocial. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2007a.
- BOAL, A. 200 exercicios e jogos para o ator e não-ator com vontade de dizer algo através do teatro, 4ºed. Civilização Brasileira, 1989
- BOAL, A. Teatro do oprimido e outras poéticas politicas, 6ºed. Civilização Brasileira, 1975
- DEMOLY, K.R.A. Linguagens, tecnologias, saúde Mental: Sobre a atenção e cuidado de si e do outro na convivência. *In: Redes de Cuidado e Aprendizagem na saúde mental e na educação*. 1. ed. Ijuí - RS: Unijuí, 2017. v. 1, cap. 1, p. 23-38. (Org.) Karla Amaral Demol.; Maria Aridenise Macena Fontenellee Maria de Fátima Lima Chagas.



DESLANDES, M.S.S.; ARANTES, A.R., **A extensão universitária como meio de transformação social e profissional**. Sinapse Múltipla, 6(2), dez, 179-163, 2017.

Diário de Bordo Mossoró (2017 á 2019)

FONTENELLE, M.A.M. ; LIMA, Q.F. EXTENSÃO INTERDISCIPLINAR: RELATO DE EXPERIÊNCIA. **CEBEU**, [S. l.], p. 4-5, 11 set. 2018.

FONTENELLE, M.A.M. 1. Exposição de aquarelas dos Doutores da Pintura – Relato de Experiência. **JERPOR2019**, [s. l.], 22 ago. 2019

LIMA, R. Cenopoesia do Brasil. *In: Cenopoesia do Brasil*. [S. l.], 06. 2012. Disponível em: <http://www.cenopoesiadobrasil.blogspot.com/2012/06/musica-de-ray-lima-e-johnson-soares.html>. Acesso em: 11 nov. 2020.

MARTINS, AKL; OLIVEIRA, J.D.; SILVA, K.V.L.G.; MOREIRA, D.A.; SOUZA, A.M.A. Therapeutic workshops in the perspective from CAPS' users: a descriptive study. *Rev Enferm UFPE On line*. 2010; [citado 2010 jan 15]; 4(1):70-6. Disponível em: <http://www.ufpe.br/revistaenfermagem/index.php/revista/article/view/515/443>

OLIVEIRA, V.F; TOZZI, M. J.; ELARRAT, J.H.A. Projetos de extensão na engenharia: uma responsabilidade social para além das demandas. *In: Desafios da educação em engenharia: Formação em engenharia, Internacionalização, Experiências metodológicas e Proposições*. Brasília: ABENGE, 2013.

RICKES, S.M.; MARASCHIN, C. **Oficinando em Rede: Marcas iniciais de um percurso**. *In: OFICINANDO em Rede: Oficinas, tecnologias e saúde mental*. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2011. v. 1, cap. 1, p. 19-39.

SILVEIRA, N. **Imagens do inconsciente**. Rio de Janeiro, Alhambra, 1981

VILELA, A. L. M., VILELA, G. L. S. e LIMA, E. de O.. Ensino a distância para cursos presenciais de engenharia: o caso da escola Politécnica de Pernambuco. *In: Revista de Ensino de Engenharia*. Vol.35 – Número 1. janeiro/junho de 2016. Abenge.

# CAPÍTULO 18

## LÓGICA FUZZY: HISTÓRICO E APLICAÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO HUMANO

Sebastião Pereira do Nascimento, Pesquisador, Eng. Agron. M.Sc., Instituto Federal do Piauí

### RESUMO

A incerteza foi algo não muito discutido historicamente, e o resultado disso foi sistemas lógicos/matemáticos que não consideravam a possibilidade de certo elemento não ter aquele padrão ou certa característica. Neste presente trabalho de pesquisa bibliográfica, buscou-se apresentar dados históricos da lógica fuzzy, suas aplicações nas diversas áreas das ciências e industriais. Aborda-se a história da lógica Fuzzy, sua sintaxe e semântica comparando-a com a lógica booleana tradicional e mostrando alguns pontos nos quais a lógica tradicional falha em relação a lógica fuzzy.

**PALAVRAS-CHAVE:** Conjuntos fuzzy, pertinência, lógica booleana.

### INTRODUÇÃO

Lógica é uma parte da filosofia que estuda o fundamento, a estrutura e as expressões humanas do conhecimento. A lógica foi criada por Aristóteles no século IV a.C. para estudar o pensamento humano e distinguir interferências e argumentos certos e errados.

A lógica aristotélica ou lógica clássica é uma matéria onde os elementos são classificados de forma bem definida. Cada elemento pertence ou não pertence a um determinado grupo [9]. Seus principais princípios são:

a) Princípio de Identidade (Segundo este princípio, todo objeto é idêntico a si mesmo): A igual A;

b) Princípio de não contradição (uma proposição verdadeira não pode ser falsa e uma proposição falsa não pode ser verdadeira. Nenhuma proposição, portanto, pode ser os dois ao mesmo tempo. O princípio da não-contradição é representado do seguinte modo:

Assim, é impossível que A seja B e não A ao mesmo tempo;

c) Princípio do terceiro excluído (Uma proposição só pode ser verdadeira se não for falsa e só pode ser falsa se não for verdadeira, porque o terceiro valor é excluído): A é X ou não X, não há terceira possibilidade.

As primeiras noções da lógica dos conceitos "vagos" foi desenvolvida por um lógico

polonês Jan Lukasiewicz (1878-1956) em 1920 que introduziu conjuntos com graus de pertinência sendo 0,  $\frac{1}{2}$  e 1 e, mais tarde, expandiu para um número infinito de valores entre 0 e 1.

Lotfi Asker Zadeh, popularmente conhecido como Prof. Zadeh, nascido a quatro de julho de 1921, no Azerbaijão e crescido no Irã. Em 1942 entrou para a universidade de Teerã, onde se tornou Bacharel em Engenharia Elétrica [1]. Publicou em 1965 o primeiro trabalho sobre teoria dos conjuntos fuzzy combinando os conceitos da lógica clássica e os conjuntos de Lukasiewicz, definindo graus de pertinência, com base neste trabalho, publicou em 1973 a teoria da lógica Fuzzy [1- adap.]. A palavra “fuzzy” é de origem inglesa, e significa incerto, impreciso, subjetivo, nebuloso etc. [11].

O conceito "fuzzy" pode ser entendido como uma situação onde não podemos responder simplesmente "Sim" ou "Não". Mesmo conhecendo as informações necessárias sobre a situação, dizer algo entre "sim" e "não" como, por exemplo, "talvez", "quase",...se torna mais apropriado. Considere, por exemplo, informações como "homens altos", "dias quentes" ou "vento forte". Nada existe que determine exatamente qual a "altura", "temperatura" ou "velocidade" que podemos considerar como limites para tais informações. Se considerarmos como alto todos os homens com mais de 1,90m, então um homem com 1,88m não seria "alto" e sim "quase alto".

Devido ao desenvolvimento e as inúmeras possibilidades práticas dos sistemas "fuzzy" e o grande sucesso comercial de suas aplicações, a lógica "fuzzy" é considerada hoje uma técnica "standard" e tem uma ampla aceitação na área de controle de processos industriais.

## 1.1 ASPECTOS DA LÓGICA FUZZY

“Um conjunto difuso A em X é caracterizado por uma função característica:  $f_A(x)$ , o qual associa com cada ponto em X um número real no intervalo  $[0,1]$ , com o valor de  $f_A(x)$  em x representando o “grau de pertinência” de x em A” [10].

A lógica fuzzy é a lógica que suporta os modos de raciocínio que são aproximados, ao invés de exatos [2], como os da lógica clássica ou aristotélica como a lei do terceiro excluído. Essa lei que afirma que a proposição só pode ser verdadeira ou falsa, ou seja, a proposição só pode ser verdadeira ou falsa, certa ou errada. Na lógica Booleana, esse procedimento também acontece já que para as proposições, são dados os valores: 0 para falso e 1 para verdadeiro.

A lógica fuzzy se comporta de maneira diferente da lógica Aristotélica, pois suas proposições podem ter sentido vago, como por exemplo, talvez; um pouco; mais ou menos;

dentre outras. Nesta logica, calcula-se um “grau de pertinência”, ou seja, o quanto um elemento  $x$  pertence a um conjunto universo  $U$ , sendo representado por:

$$\mu_x U \quad [Eq. 01]$$

Essa pertinência é um valor situado no intervalo  $[0,1]$ , dando assim, um grau de verdade de quanto um dado vago pertence a um conjunto universo ( $U$ ). O conceito da logica fuzzy se encontra na teoria dos conjuntos fuzzy, assim como a lógica Aristotélica se encontra na teoria dos conjuntos clássicos.

## 2.0 APLICAÇÕES DA LÓGICA FUZZY

A utilização da lógica fuzzy e suas regras específicas possibilita uma série de vantagens para a pesquisa em áreas da matemática (biomatemática); biologia (evolucionismo) e os processos lógicos na Inteligência Artificial (IA). Além destas vantagens temos ainda:

- Possibilidade de simplificação do modelo do processo;
- Melhor tratamento das imprecisões inerentes aos sensores utilizados;
- Facilidade na especificação das regras de controle, em linguagem próxima á natural;
- Satisfação de múltiplos objetivos de controle;
- Facilidade de incorporação do conhecimento de especialistas humanos [14].

A primeira aplicação da lógica fuzzy bem sucedida foi no desenvolvimento de controladores industriais [13]. Apesar de a lógica fuzzy ter sido criada nos Estados Unidos da América, o país que começou a utilizar essa tecnologia de forma massiva foi o Japão a partir de 1980. No Japão, a lógica fuzzy já se faz presente no dia a dia do setor industrial e muitos produtos comerciais já se encontram disponíveis. A tabela a seguir mostra várias aplicações da lógica fuzzy:

Tabela 2.0.1 aplicações industriais da logica fuzzy

<b>Produto</b>	<b>Empresa</b>	<b>O que faz a Lógica Fuzzy</b>
Condicionador de Ar	Hitachi, Matsushita, Mitsubishi, Sharp	Previne a variação da temperatura ao ser regulada e consome menos energia
Freios “Anti-lock”	Nissan	Controla o freio em situações perigosas, baseado na velocidade e aceleração do carro
Máquina Copiadora	Canon	Ajusta a voltagem do tambor, baseado na densidade da imagem, temperatura e umidade

Sistema de Gerenciamento de Saúde	Omron	Avalia e acompanha a saúde e disposição de empregados de uma empresa
Televisão	Goldstar, Hitachi, Samsung, Sony	Ajusta a cor e textura da tela para cada quadro, e estabiliza o volume baseado na localização do espectador
Máquina de Lavar roupa	Daewoo, Goldstar, Hitachi, Matsushita, Samsung, Sonos, Sharp	Ajusta a estratégia de lavagem, baseado no nível suaveira, tipo de tecido, na quantidade de roupa, e nível d'água

**FONTE:** Fuzzy Thinking: The New Science of Fuzzy Logic (Kosko, 1993)

Abaixo estão elencadas algumas das diversas aplicações da lógica Fuzzy, tais como o estudo de impactos ambientais, a avaliação de alunos, estimativas agrárias e a biomatemática.

## 2.1 APLICAÇÕES DA LÓGICA FUZZY NO ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

Dentre as varias aplicações da lógica fuzzy no estudo de impactos ambientais, podemos elencar, o seu uso no estudo de degradação do meio ambiente provocado pela construção/operação de usinas hidroelétricas.

Define-se Impacto Ambiental como sendo:

“Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: I - a saúde, a segurança e o bem-estar da população; II - as atividades sociais e econômicas; III - a biota; IV - as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; V – a qualidade dos recursos ambientais” [8].

Os fatores geradores desse impacto ambiental são todas as ações que afetam o ecossistema da região direta ou indiretamente, como por exemplo, uma usina hidroelétrica numa bacia hidrográfica [5]. No caso em tela usou-se a lógica fuzzy para a avaliação isolada e global de cada fator gerador de impacto, a lógica fuzzy foi aplicada à matriz de interações e os resultados do mapeamento difuso com as suas respectivas variáveis linguísticas, foram interpoladas pelo MatLab<sup>©</sup>, obtendo-se assim , o grau de impacto real na região com a construção e operação da usina hidroelétrica.

Pode destacar-se como plausível aplicação da lógica fuzzy, sua junção com o zoneamento ambiental, tornando assim, precisa o estudo sobre temas como o clima de uma determinada região [15]; avaliação de áreas ambientalmente recuperadas [16]. No próximo tópico abordaremos a avaliação de alunos com uso da lógica fuzzy.

## 2.2 USO DA LÓGICA FUZZY NA AVALIAÇÃO DE ALUNOS

Avaliar alunos, nunca foi uma tarefa fácil e precisa. A avaliação não deve ser algo estanque e sim fazer parte do processo de ensino e aprendizagem, a avaliação de estudantes quanto ao conteúdo assimilado de uma disciplina, inclusive de sua adequação ao perfil esperado num egresso, torna-se uma tarefa bastante complexa, dada as diversas variáveis envolvidas e sua natureza de grande incerteza.

Decidir se um aluno está dentro do conjunto de indivíduos com grau suficiente para aprovação pode levar o educador a dúvidas quanto à abrangência dos testes e atividades desenvolvidas de avaliação e, ainda, o quanto estas contribuíram no sentido de aprendizagem. Como já fora dito anteriormente, a lógica fuzzy, trabalha com termos imprecisos e vagos, ou seja, com situações complexas, sendo que a avaliação de estudantes é uma delas.

O educador, não pode apenas atribuir quantificadores (notas) de conhecimento para um dado aluno, há de ter, um real grau de compreensão e entendimento por parte deste, para que o educador possa tomar a decisão de aprovação ou reprovação. Como a lógica fuzzy trabalha com dados vagos, e tem a capacidade de atribuir valores intermediários em um dado universo, essa lógica, constitui-se uma poderosa aliada na avaliação. Para [5] é possível educadores usarem softwares disponíveis no mercado para a avaliação de alunos com o uso da lógica fuzzy. O processo consistiria em organizar uma planilha de premissas com um respectivo valor de conhecimento, ao aplicar nesta planilha a nota do aluno, o programa o retornaria o real grau de conhecimento deste, dando assim ao educador uma noção da real situação do grau de aprendizagem dos seus alunos e sobre a sua forma de explanação de conteúdos em sala de aula. No tópico seguinte, abordaremos o estudo de estimativas de expansão agropecuária observados pela lógica fuzzy.

## 2.3 APLICAÇÕES DA LÓGICA FUZZY EM ESTIMATIVAS DA AGROPECUÁRIA

Podemos elencar como aplicação da lógica as estimativas agrárias, o trabalho desenvolvido por [17], que consistiu na avaliação das áreas de plantio da soja. A área de estudo foram oito municípios da região oeste do Paraná correspondendo a mais de 25% do total da área plantada de soja no Estado.

Podemos destacar também, como grande importância, o estudo que [18] fez na previsão da evolução do biodiesel no Brasil, usando a lógica. Para obtenção dos resultados [18] realizou entrevistas com especialistas da Petrobrás, com uso do método de inferência Mandani e o uso do MatLab<sup>®</sup> para modelar o sistema, obtendo assim, o resultado esperado, que é a evolução do



uso de biocombustíveis no Brasil. Finalizando a abordagem de algumas das diversas aplicações da lógica fuzzy, abaixo está elencado a utilização no ramo da biomatemática.

## 2.4 LÓGICA FUZZY E BIOMATEMÁTICA

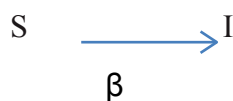
A Biomatemática já é uma das mais importantes ciências do século XXI, sendo contextualizada numa “modelagem” de sistemas biológicos por meio de análises matemáticas. Sendo uma área de grande estudo no Brasil, a saber, em instituições como o ITA, INPE, UNICAMP, uma das grandes e poderosas ferramentas tecnológicas para tal ciência é a lógica fuzzy, daremos alguns exemplos dessa utilização: a utilização da modelagem fuzzy para prever os riscos de recidiva de tumores [19]; Predição do estágio patológico do câncer de próstata [20].

### 2.4.1 DIAGNOSTICO MEDICO

A aplicação da lógica fuzzy no diagnóstico médico, consiste na criação de um sistema que imite o médico no processo de realização do diagnóstico. Mais precisamente, faz-se o relacionamento entre os sintomas de pacientes com possíveis doenças, desse “relacionamento” obtém-se o diagnóstico médico via lógica fuzzy.

### 2.4.2 EPIDEMIOLOGIA

Epidemiologia é o ramo da ciência que estuda o comportamento dinâmico de epidemias, quanto a sua evolução, estabilidade e controle. A ênfase neste tópico apresenta-se o modelo simples de doenças transmitidas diretamente com a interação entre indivíduos suscetíveis e infectados, ou seja, o modelo *SI*, que é simplificado no diagrama:



O sistema de equações diferenciais que modelam o problema é:

$$S' = -\beta SI$$

Eq.[2]

$$I' = \beta SI$$

Eq.[3]

$$\text{sendo } S+I=1$$

Eq.[4]

com a manipulação do sistema das equações [2] e [3],

obtemos que:  $I' = -\beta(1-I)I$

$$\text{Eq. [5]}$$

é solução para o sistema, assim:

$$I = I_0 e^{\beta t} / S_0 + I_0 e^{\beta t} \quad \text{Eq. [6]}$$

Esse modelo, limita-se ao caso de que uma nova infecção só ocorrerá se o número mínimo de vírus for transmitido pelo hospedeiro. A aplicação da lógica fuzzy a este modelo consiste numa universalização deste. Para tanto, assumimos

$$\beta = \beta(v) \quad \text{Eq. [7]}$$

Onde  $v$  é a carga viral do hospedeiro. Admitimos também que exista uma carga viral mínima para que haja nova transmissão da doença:

$$V_{min}$$

Definimos  $V_m$  como sendo certa carga viral para a existência de nova infecção, assim, dissemos que.

$$V_m \quad \xrightarrow{\hspace{2cm}} \quad V_{max}$$

Assim, obtém-se a função de pertinência ao conjunto  $\beta$ , que é dada por.

$$\beta(v) = 0 \text{ se } v \leq V_{min} \quad \text{Eq. [8]}$$

$$\beta(v) = \frac{v - V_{min}}{V_m - V_{min}} \text{ se } V_{min} < v \leq V_m \quad \text{Eq. [9]}$$

$$\beta(v) = 1 \text{ se } V_m < v \leq V_{max} \quad \text{Eq. [10]}$$

$$\beta(v) = 0 \text{ se } v > V_{max} \quad \text{Eq. [11]}$$

Aplicando-se Eq. [7] em Eq. [6], obtemos todas as possíveis soluções para

$$\text{a Eq. [7]} \quad I(v,t) = I_0 e^{\beta(v)t} / S_0 + I_0 e^{\beta(v)t} \quad \text{Eq. [12]}$$

Que modela a expansão da endemia de maneira precisa.

Várias universidades do mundo, tem projetos de pesquisas com a lógica fuzzy, aplicada às mais diversas áreas do conhecimento humano, permitindo uma maior usabilidade da lógica fuzzy, o que contribuirá significativamente para o desenvolvimento da humanidade.

### 3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, procuramos não entrar em discussões sobre a matemática fuzzy, ou seja, a fundamentação matemática da lógica fuzzy, e sim uma abordagem das suas aplicações em vários ramos do conhecimento humano. A lógica fuzzy é a tecnologia mais bem conceituada para a realização de estudos complexos, devido à sua capacidade de tratamento de aspectos vagos da informação.

## REFERÊNCIAS

KORAGURA, T. **Lógica Fuzzy e Suas Aplicações**. Universidade Estadual de Londrina - UEL, Monografia. Londrina-PR, 2007, 49p.

GUDWIN, R.R.; GOMIDE, F.A.C. **Modelagem, Controle, Sistemas e Logica Fuzzy**. Unicamp, Campinas-SP, IN: SBA Controle e Automação v. 4, n.3, 1994, p97-115.

SANDRI, S.; CÔRREA, C. **Lógica Nebulosa**, INPE, V. Escola de redes neurais, 19 de julho de 1999, ITA, São José dos Campos-SP, 1999, p73-90.

MELO, M.N. **Aplicação da Lógica Difusa no Mapeamento de Impactos Ambientais em Usinas Hidrelétricas**. 8<sup>th</sup> Latin-American Congress on Electricity, Generation, and Transmission VIII CLAGTEE At: Ubatuba, Brasil, 2009, v. p.442

STURM, W.; DERGINT, D.E.A.; AZEVEDO, H.J.S. **Lógica Fuzzy na Avaliação de estudantes**. CEFET-PR, Curitiba, 2003.

RIEDER, R.; BANCHER, J.D. **Aplicação da Lógica Fuzzy a Jogos didáticos de computador - Experiência do Mercado GL**. URI, Erechim-RS, 2007.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nr. 001, de 23 de janeiro de 1986**. Define as situações e estabelece os requisitos e condições para desenvolvimento de Estudo de Impacto Ambiental – EIA e respectivo Relatório de Impacto Ambiental – RIMA.

LIMA, R.L. **Lógica Fuzzy**. A Lógica Fuzzy tipo 2 e um estudo de caso aplicado no Controle de Tráfego Aéreo. Uniersidade Federal da Bahia - UFB, Dissertação de mestrado. Salvador, 2008, 149p.

ZADEH, L.A. **Fuzzy Sets: Informations and Control**, n.8. p.338-353; California,1965 Disponível em: <<http://www-bisc.cs.berkeley.edu/zadeh/papers/Fuzzy%20Sets-1965.pdf>>. Acesso em: 26 março 2021.

BARROS, L. C. **Teoria Fuzzy x Biomatemática**. Campinas: IMECC-UNICAMP, 2002. Disponível em: <<http://www.ime.usp.br/~tonelli/verao-fuzzy/laecio/minicurso3.pdf>>. Acesso em: 27 março 2021.


**LÓGICA DIFUSA E APLICAÇÕES PRÁTICAS**. Disponível em: <[http://www.dei.unicap.br/~almir/seminarios/99.1/Logica\\_Difusa/index.htm](http://www.dei.unicap.br/~almir/seminarios/99.1/Logica_Difusa/index.htm)>. Acesso em: 08 mai. 2007.

**LOGICA FUZZY - APLICAÇÕES**. Disponível em:

<<http://www.deti.ufc.br/~pimentel/fuzzy/aplic.html>>. Acesso em 20/09/2011.

JUNIOR, G. M. **Estudo analítico de controladores PID e PID supervisorio fuzzy em sistemas não lineares**. Monografia. UFOP, Ouro Preto-MG, 2009.

SANTOS, A.H.; CARVALHO, L.G; JUNIOR, T. Y. **Aplicação da Logica fuzzy na classificação do clima no estado de Minas Gerais com base na variação espacial da temperatura e precipitação pluvial**. MG, 2007.



MORAES, O. B. **Método de análise de dados para avaliação de áreas urbanas recuperadas: uma abordagem usando a logica fuzzy.** Tese de Doutorado, USP, São Paulo, SP, 2008.

ANTUNES, J.F.G. **Aplicação da logica fuzzy para estimativa da área plantada da cultura da soja usando imagens AVHRR-NOAA** - Dissertação de mestrado, UNICAMP, campinas-SP, 2005.

COELHO, B.F. V. M. **Modelo de previsão da evolução do biodiesel no Brasil usando a Logica fuzzy.** Dissertação de mestrado, IBMEC, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

SAVERGINI, K. D.; VENDITE, L. L.; MATHEUS, W. E. **Modelagem fuzzy para predizer os riscos de recivida e progressão de tumores superficiais de bexiga.** IN: Revista Biomatemática, Vol. 20, Campinas-SP, 2010.

SILVEIRA, G. P.; VENDITE, L. L.; BARROS, L.C. **Software desenvolvido a partir de um modelo matemático fuzzy para predizer o estagio patológico do câncer da próstata .** IN: Revista Biomatemática, Vol. 18, Campinas-SP, 2008.

# CAPÍTULO 19

## INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE: ALTERNATIVAS PARA MELHORAR O ACESSO AOS PORTOS BRASILEIROS

[Marina V. Craveiro](#), Mestre em Engenharia Civil, Universidade de São Paulo  
[Mariana R. Grandezzi](#), Engenheira Civil, Universidade Presbiteriana Mackenzie  
[Paola C. do Couto](#), Engenheira Civil, Universidade Presbiteriana Mackenzie  
[Sergio V. D. Pamboukian](#), Doutor em Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo,  
Professor no curso de Engenharia Civil, Universidade Presbiteriana Mackenzie

### RESUMO


Este trabalho apresenta um estudo sobre a infraestrutura de transporte para acesso aos portos brasileiros e propõe alternativas que permitem minimizar suas falhas. Para isso, a pesquisa apresenta uma caracterização da infraestrutura de transporte no Brasil e as alternativas para reduzir os problemas existentes. O texto também apresenta o estudo de caso do Porto de Itaquí, que tem sua infraestrutura de transporte analisada com auxílio do software de geoprocessamento QGIS. Verifica-se que o transporte de cargas das regiões produtoras até os portos deveria envolver a multimodalidade: rodovias para distâncias menores e ferrovias e hidrovias para distância maiores.

**PALAVRAS-CHAVE:** Infraestrutura de transporte. Acesso aos Portos Brasileiros. Sistema de Informações Geográficas. QGIS. Análise espacial.

### INTRODUÇÃO

A infraestrutura portuária envolve, entre outros itens, o acesso aos modais de transporte, os espaços para armazenagem e movimentação de cargas, além do acesso do navio ao porto. A presente pesquisa pretende analisar apenas a infraestrutura de transporte existente para alcançar os portos brasileiros. O objetivo dessa análise é propor alternativas que permitiriam minimizar as falhas existentes nessa infraestrutura.

A infraestrutura de transporte envolve os modais rodoviário, ferroviário, hidroviário, dutoviário e aéreo. De maneira geral, o modal rodoviário é indicado para distâncias menores, possuindo uma flexibilidade maior, o que permite que pontos dispersos no território sejam atendidos. Entretanto, a capacidade desse modal é inferior a outros modais, como o hidroviário e o ferroviário. Esses dois modais, por sua vez, são indicados para longas distâncias, porém dependem de linhas existentes, possuindo pouca flexibilidade. O modal aéreo é indicado para o transporte de produtos com alto valor agregado ou perecíveis, já que é feito de maneira mais rápida do que os outros modais. O modal dutoviário, por fim, é limitado quanto a existência de



duto e é destinado a produtos específicos, como grãos e líquidos (BRASIL, 2010b). A presente pesquisa contempla apenas os modais rodoviário, ferroviário e hidroviário.

Com relação a essa infraestrutura, a matriz de transporte brasileira, de acordo com a Confederação Nacional do Transporte (2013a), é composta por: 61,1% de rodovias, 20,7% de ferrovias, 13,6% de hidrovias, 4,2% de dutovias e 0,4% de aerovias. Ao comparar essa matriz com a dos Estados Unidos, que possui 32% de rodovias, 43% por ferrovias e 25% por hidrovias e outros (PERRUPATO, 2012), percebe-se que há uma predominância do modal rodoviário em relação a outros modais mais adequados para o transporte de longas distâncias predominantes no Brasil.

O reflexo dessa má distribuição dos modais de transportes foi o surgimento das deficiências no acesso aos portos brasileiros, que ocasionam aumento dos custos de transporte para as empresas, prejudicando as exportações e a economia brasileira. Exemplos disso, são os resultados da pesquisa de Resende et al. (2012), que mostram que os custos gerais com logística representam 12% do Produto Interno Bruto (PIB), sendo que 60% são gastos com transporte. No que diz respeito às empresas, o custo com logística chega a representar 13% de sua receita em média, sendo que 38% são gastos com o transporte de longa distância, no qual se predomina o modal rodoviário.


Alguns órgãos públicos, como por exemplo, o Ministério dos Transportes, disponibilizam dados sobre os modais de transporte no Brasil. Entretanto, informações sobre falta de modais e de suas interligações, ou outras falhas, são escassas, provocando lacunas em análises de alternativas possíveis para otimizar o transporte de cargas até os portos. Com isso, justifica-se a realização de pesquisas que possam contribuir com alternativas de transporte para redução dos problemas de acesso aos portos.

## **METODOLOGIA**

A pesquisa está dividida em parte teórica e prática. A parte teórica é realizada por meio de pesquisa bibliográfica sobre a situação da infraestrutura de transporte para acesso aos portos no Brasil e alternativas para melhorar essa infraestrutura.

A parte prática, por sua vez, é composta por estudos de caso. Essa parte envolve uma coleta de dados sobre os modais de transporte existentes para acesso aos portos organizados no Brasil e sobre os produtos exportados por cada porto. Os dados coletados, junto com o geoprocessamento (software QGIS), permitem selecionar os três portos cujas infraestruturas de transporte serão analisadas. Em seguida, analisa-se a infraestrutura, as interligações entre os





modais e as alternativas viáveis para contornar as falhas existentes no transporte de cargas até esses três portos. O uso do geoprocessamento junto com os dados de custo, por sua vez, permite também comparar os custos das alternativas de transporte analisadas. Vale ressaltar que no presente artigo serão apresentadas as análises de apenas um dos portos analisados, sendo posteriormente discutidos os resultados gerais das três análises.

Percebe-se que a parte prática está ligada diretamente ao geoprocessamento. Dessa forma, torna-se importante ressaltar os principais conceitos dessa técnica. O geoprocessamento consiste na obtenção e análise de dados a partir de técnicas matemáticas e computacionais, em que os dados podem ser georreferenciados com atributos de localização na superfície terrestre. O geoprocessamento permite, portanto, através de mapas, uma melhor visualização dos dados a serem estudados, além de permitir que informações diversas sejam cruzadas por meio de consultas espaciais, a fim de se obter uma análise mais completa e precisa do fenômeno estudado (CRAVEIRO et al., 2012).


Os Sistemas de Informações Geográficas (SIG), por sua vez, consistem em softwares que são utilizados no geoprocessamento. De acordo com Craveiro et al. (2012), esses softwares devem ser alimentados por dados, que podem ser: espaciais (características geográficas da superfície) ou não espaciais (descrição dos atributos dos dados espaciais). A existência de bancos de dados, espaciais ou não espaciais, é fundamental, uma vez que são eles que alimentam o SIG. Para a realização dessa pesquisa, utilizou-se, sobretudo, uma base de dados do Sistema Aliceweb do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a), além de dados georreferenciados do Plano Nacional de Logística e Transportes, disponibilizados pelo Ministério dos Transportes (BRASIL, 2010b).

No presente trabalho, o geoprocessamento consiste em uma ferramenta que permite analisar espacialmente a distribuição dos modais de transporte e sua posição em relação às regiões produtoras e aos portos. Essa distribuição espacial é fundamental para analisar as falhas, bem como para propor alternativas para minimizar essas falhas.

O procedimento descrito, portanto, envolvendo parte teórica e prática, possibilita propor alternativas para reduzir as falhas de transporte para acesso aos portos no Brasil.

## **REVISÃO DA LITERATURA**

A Revisão da Literatura contempla a caracterização da infraestrutura de transporte existente no Brasil e as alternativas possíveis para melhorar o transporte de cargas.




De maneira generalizada para o Brasil, Souza (2012) afirma que a infraestrutura de transporte no Brasil não acompanhou o crescimento da produção e que a infraestrutura privilegia o transporte rodoviário (nem sempre em boas condições) em vez da integração com outros modais mais eficientes.

De maneira mais específica, alguns estudos caracterizam determinadas localidades do Brasil. Na Região Sul, o estudo de Alves et al. (2012), que analisa a logística do transporte de grãos do município de Cruz Alta (RS) até o Porto de Rio Grande, aponta que as ferrovias ligam quase todas as regiões do Estado, mas muitas linhas estão desativadas ou possuem capacidade de transporte limitada. Já, o estudo de Freitas (2013) conclui que o Rio Grande do Sul possui hidrovias com potencial para o transporte de cargas até o Porto de Rio Grande e o Porto de Porto Alegre. Esse potencial já foi planejado no passado, no Plano Diretor de Navegação do Estado de 1976, mas não recebeu investimentos necessários para acompanhar o crescimento da produção.

Na Região Sudeste, Pereira, Santos Neto e Lessa (2011) concluem que os exportadores dessa região utilizam o sistema rodoviário (mesmo com rodovias em más condições de conservação) em detrimento da ferrovia, já que há lugares que não são atendidos por linhas férreas e algumas linhas estão desativadas. Já o estudo de Silva e Marujo (2012), na Região Centro-Oeste, sobre as rotas e os modais possíveis para o escoamento da soja produzida no município de Sorriso, indica que, por ser um produto de baixo valor agregado, deveria ser transportada por hidrovias e ferrovias, mas com problemas de infraestrutura, 80% do transporte é feito por rodovias.

Na Região Norte do Brasil, o transporte de soja é feito por rodovias, hidrovias e ferrovias e a Região Nordeste realiza o transporte de soja, sobretudo, por rodovias e ferrovias (SOUZA, 2012). De maneira generalizada, o estudo aponta para a necessidade de melhorias no transporte para o escoamento das cargas, tal como os demais autores comentados, já que as dificuldades encontradas levam a um aumento significativo dos custos com logística, o que torna o Brasil menos competitivo do que outros países.

Alguns estudos referentes às alternativas possíveis para minimizar as falhas de transporte no Brasil já existem. Borges et al. (2013) propõem a multimodalidade e políticas de incentivo a modais mais viáveis economicamente, como o hidroviário e ferroviário. A solução consiste na implantação dos modais de transportes de forma a se complementarem. Os modais ferroviário e hidroviário seriam utilizados para grandes distâncias (o que seria viável no Brasil)



e o rodoviário apenas para vencer grandes altitudes e transporte para locais dispersos entre si. Nesse âmbito de diversificação de modais, os estudos de Vanzella et al. (2013) e de Volpi, Silva e Oliveira (2013) trazem como alternativas para o transporte de cargas o uso do modal hidroviário, que precisa de investimentos para ser mais utilizado.

Machado et al. (2013) propõem em seu trabalho a implantação de portos secos. A alternativa proposta por Machado et al. (2013) se refere à utilização dos portos secos de modo a alavancar a competitividade do Brasil no mercado de exportações, envolvendo a ideia do porto como plataforma logística e a criação de um ponto intermediário no transporte de cargas. O porto seco proporciona ainda espaço para armazenamento de cargas, com a possibilidade de transferência da carga de um modal a outro quando necessário, permitindo, dessa forma, o transporte multimodal.

## **ESTUDO DE CASO**

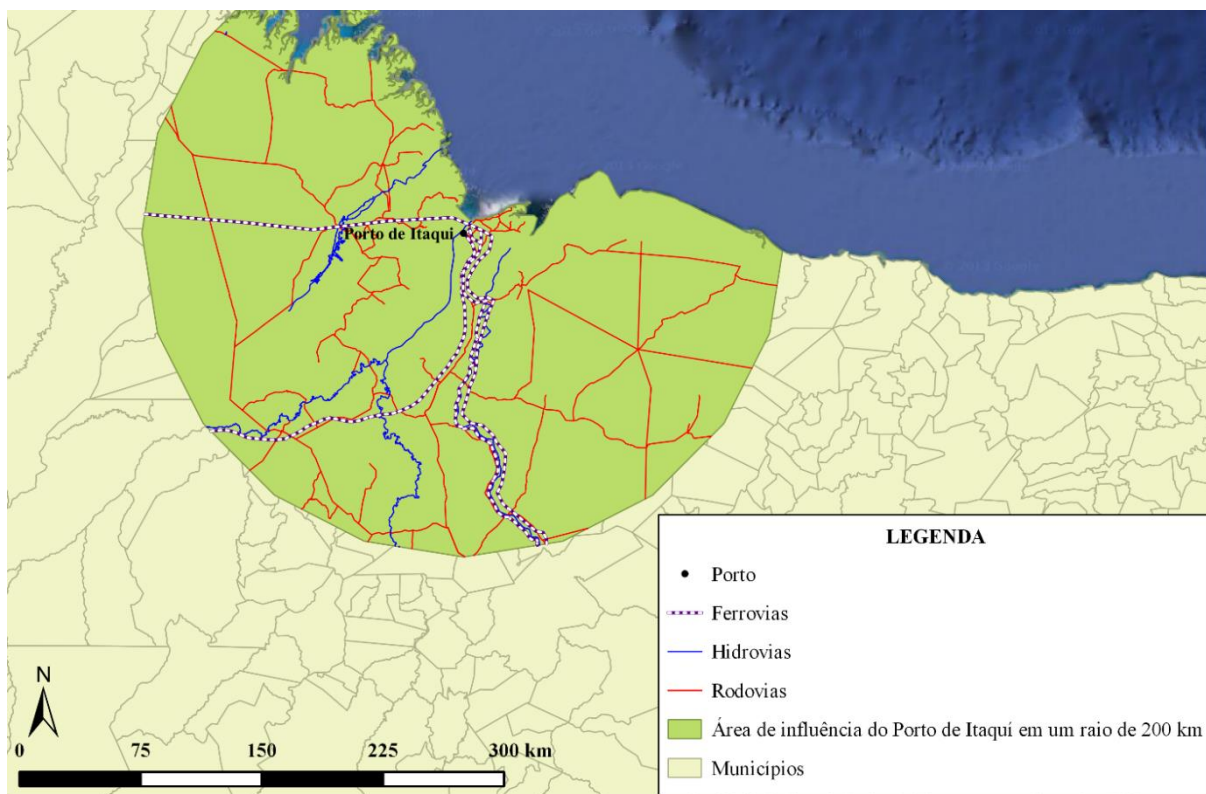
A proposta inicial da parte prática da pesquisa foi escolher 3 entre os 34 principais portos organizados listados pela Agência Nacional de Transportes Aquaviários (2012). Para a realização dessa escolha, foram desenvolvidos 34 mapas, através do QGIS, com os acessos diretos dos portos. Além disso, foram coletadas para cada um dos 34 portos, a partir de dados do Sistema Aliceweb do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a), a quantidade e a origem de soja, milho e minério de ferro - produtos que estavam entre os mais exportados em 2010, de acordo com dados da Agência Nacional de Transportes Aquaviários (2010).

Confrontando essas duas frentes de dados, verificou-se que não havia uma relação entre elas. Isso pode ser visto, por exemplo, na comparação entre dois portos da Região Sul do Brasil. O Porto de Paranaguá (PR) foi o que mais exportou os produtos analisados em 2010 na Região Sul (8.401.698.042 quilogramas), possuindo 1 acesso por rodovia e 1 acesso por ferrovia. Já o Porto de Imbituba (SC), embora tenha a mesma quantidade e tipos de acessos, não exportou nenhum dos produtos analisados. Uma explicação para esse fato é a existência de outras variáveis envolvidas em um porto exportar ou não mais produtos: safra de produtos que varia ano a ano, logística interna do porto, infraestrutura completa da origem de produção até o porto, entre outros. Optou-se então, por desenvolver detalhadamente a infraestrutura de transporte nos estudos de caso propriamente ditos, escolhendo os portos que mais exportaram em 2010 (BRASIL, 2010a): o Porto de Itaquí (97.333.762.000 quilogramas), o Porto de Vitória (126.493.511.008 quilogramas) e o Porto de Santos (13.783.271.279 quilogramas).

Como já mencionado, no presente trabalho, será comentado apenas um dos estudos de caso analisados. Escolheu-se o Porto de Itaquí pelo fato dele contemplar alternativas tanto ferroviária como hidroviária ao modal rodoviário. Sendo assim, é feita uma análise a respeito dos modais de transporte existentes próximos ao Porto de Itaquí e apresentada uma análise dos trajetos existentes desde as principais regiões produtoras até o Porto de Itaquí, além de algumas sugestões de alternativas para melhorar o acesso ao porto (já previstas ou não por programas do governo brasileiro).

O aspecto a ser analisado quanto à infraestrutura de transporte de acesso existente para o Porto de Itaquí consiste na densidade de modais de transporte existentes dentro de um raio de 200 quilômetros. Através do QGIS, é possível delimitar essa área a partir de um elemento (no caso, o Porto de Itaquí) através da ferramenta denominada *buffer*, além de filtrar os modais inseridos nessa área. Esse procedimento foi realizado para os três portos estudos de caso.

**Figura 1:** Modais de transporte existentes no raio de 200 quilômetros do Porto de Itaquí



**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do PNLT (BRASIL, 2010b)

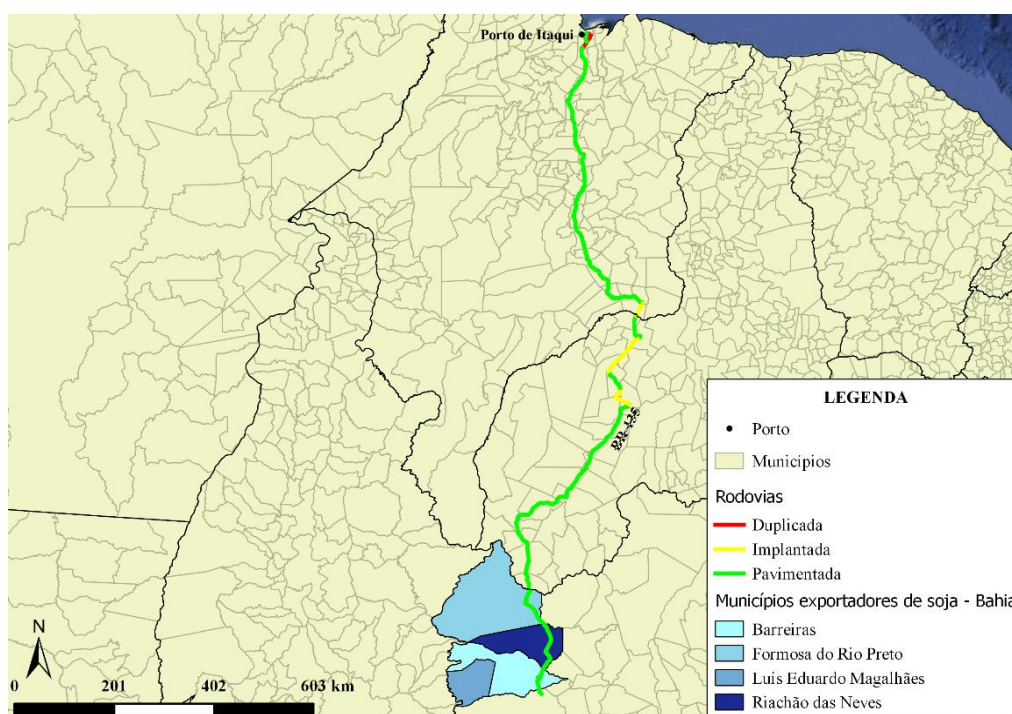
Dentro da área do *buffer* do Porto de Itaquí determinada (Figura 1), a qual possui 85.804,31 quilômetros quadrados, existem 0,041 quilômetros de rodovias por quilômetro quadrado, 0,011 quilômetros de ferrovias por quilômetro quadrado e 0,014 quilômetros de hidrovias navegáveis por quilômetro quadrado. Com relação aos acessos diretos, o Porto de Itaquí possui 2 ferrovias, 1 hidrovia e 1 rodovia.



No ano de 2010, o Porto de Itaquí exportou soja dos Estados do Pará, Tocantins, Bahia e Mato Grosso (BRASIL, 2010a). Vale ressaltar que o mesmo estudo foi realizado para o milho e minério de ferro, no entanto, no presente artigo, serão analisadas apenas as rotas de alguns dos municípios que exportaram soja até o Porto de Itaquí (BRASIL, 2010a): grupo 1 (Bahia) - Barreiras, Formosa do Rio Preto, Luís Eduardo Magalhães e Riachão das Neves; grupo 2 (Mato Grosso) - Água Boa, Canarana e São Félix do Araguaia.


O primeiro grupo de municípios a ser analisado é o do Estado da Bahia. A soja proveniente do Estado da Bahia, que é exportada pelo Porto de Itaquí, é transportada até o porto pela rodovia BR-135 (APROSOJA, 2014). Essa rota (alternativa 1) é apresentada na Figura 2.

**Figura 2:** municípios exportadores de soja da Bahia, Porto de Itaquí e BR-135



**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a) e dados do PNLT (BRASIL, 2010b)

Vale ressaltar que para cada rodovia analisada (nos três portos), fez-se um levantamento das suas condições quanto ao pavimento, sinalização, geometria (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2013b) e velocidade (BRASIL 2010b). Na alternativa 1, o que se percebe é que ainda existem trechos em que a rodovia está apenas implantada, sem pavimentação. Somente próximo ao porto a rodovia está pavimentada e duplicada. Em outros trechos, como por exemplo, no Piauí, a rodovia apresenta estado geral ruim e a velocidade pode ser reduzida até a 40 km/h.



Percebe-se que, apesar das condições favoráveis próximo ao porto, o trajeto rodoviário do grupo 1 até o Porto de Itaquí apresenta trechos com problemas, não existindo nenhuma ferrovia ou hidrovia como alternativa a esse trajeto. Portanto, a soja é escoada unicamente por rodovias, percorrendo 1.462,60 quilômetros a partir de Luís Eduardo Magalhães. De acordo com Brasil (2010b), o custo para se transportar grãos por essa distância por rodovias, em 2010, era R\$ 146,18 por tonelada. Vale ressaltar que os custos referidos neste artigo são custos operacionais mais o lucro para o ano de 2010.

A construção de uma ferrovia que permitisse transportar a soja proveniente do grupo 1 promoveria uma redução dos custos, além de existir a possibilidade de interligação com outras ferrovias, como a Nova Transnordestina e a Ferrovia Norte-Sul, atendendo outras regiões produtoras. Para determinar o traçado dessa ferrovia proposta (Figura 3), considerou-se como referência o próprio traçado da BR-135, que aproveita as curvas de nível, a fim de reduzir a movimentação de terra e a construção de obras de arte. O custo para transportar grãos para a distância de 1.464,00 quilômetros resultante da ferrovia proposta, em 2010, era R\$ 127,38 (BRASIL, 2010b). Esse custo, portanto, é de 13% a menos que o transporte por rodovias.

O segundo grupo de municípios a ser analisado é o do Estado de Mato Grosso. Não existindo dados oficiais de qual rota seja a rota principal da soja, Souza (2012) afirma que uma das rotas para o escoamento de soja do Estado de Mato Grosso seja a BR-158 junto com a PA-150. Esta, por sua vez, alcança a BR-222 e a BR-135 ou a Estrada de Ferro Carajás. Esse trajeto corresponde a alternativa 1 para o trajeto de soja dos municípios de Mato Grosso até o Porto de Itaquí (Figura 4).



**Figura 3:** ferrovia proposta para ligar os municípios do grupo 1 até o Porto de Itaquí



**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a) e dados do PNLT (BRASIL, 2010b)

**Figura 4:** alternativa 1 para o trajeto de soja dos municípios do Mato Grosso até o Porto de Itaquí



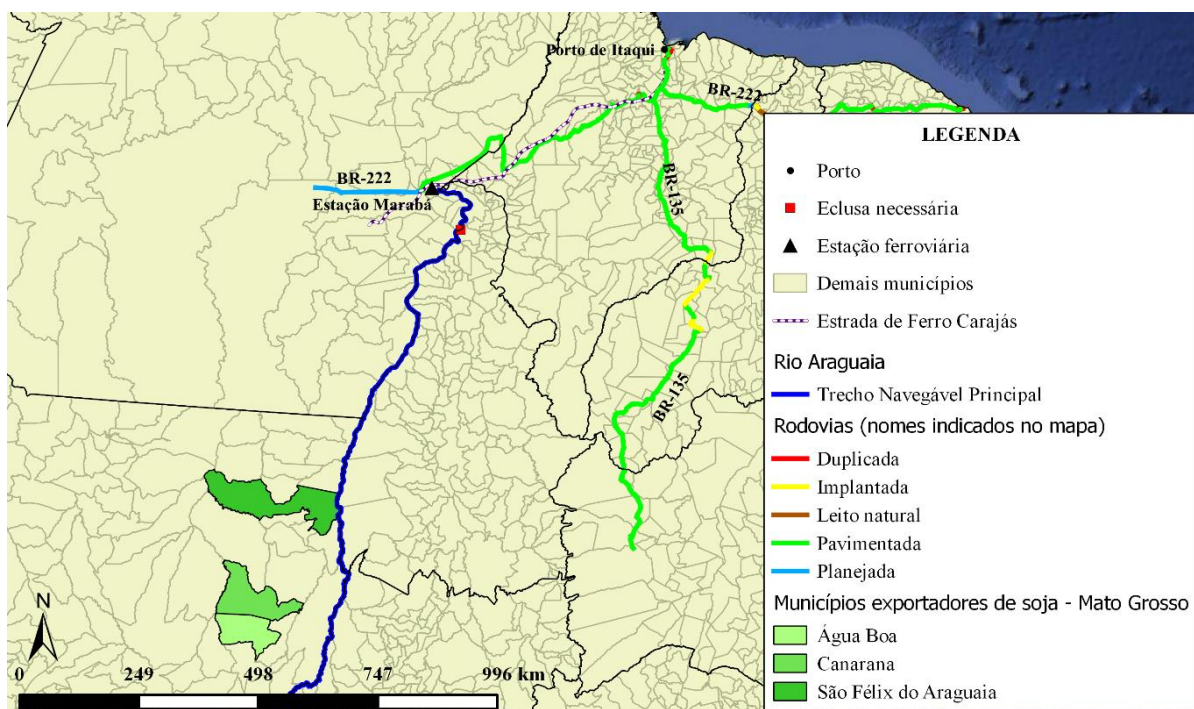
**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a) e dados do PNLT (BRASIL, 2010b)

De maneira geral, analisando as rodovias dessa alternativa, percebe-se que suas condições também não são favoráveis, sobretudo, no Estado do Mato Grosso e no Pará, já que

existem trechos que ainda não foram pavimentados e as velocidades são reduzidas até 40 km/h. No Pará, inclusive, a Confederação Nacional do Transporte (2013b) propõe que o estado geral é ruim, indicando que a rodovia não é uma boa opção de transporte, já que o indicador é abaixo da média regular.

O Rio Araguaia também poderia ser utilizado como alternativa ao transporte de soja dos municípios do grupo 2 (Figura 5). Para isso, uma eclusa deveria ser implantada, já que o Ministério dos Transportes (BRASIL, 2010b) propõe que esse rio a princípio é navegável (estudos hidrológicos e escolha de embarcações compatíveis, entre outros itens, precisam ser analisados com mais detalhes antes de se realizar o projeto). Pelo Rio Araguaia pode-se chegar a Estrada de Ferro Carajás ou a BR-222 e BR-135.

**Figura 5:** alternativa 2 para o trajeto de soja dos municípios do grupo 2 até o Porto de Itaqui



**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a) e dados do PNLT (BRASIL, 2010b)

A alternativa 3 (Figura 6) a ser analisada baseia-se na proposta de quatro empresas do agronegócio publicada na *Época Negócios* (2014). Esse grupo optou pela construção de uma ferrovia com 383,00 quilômetros, que começaria em Água Boa e iria até Campinorte (GO), interligando-se com a Ferrovia Norte-Sul planejada. Isso porque, não existe ramais ferroviários previstos pelo governo brasileiro para interligar essa região às ferrovias existentes ou planejadas



**Figura 6:** alternativa 3 para o trajeto de soja dos municípios do grupo 2 até o Porto de Itaquí



**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (BRASIL, 2010a) e dados do PNL T (BRASIL, 2010b)

Para analisar os custos de transporte (Tabela 1) serão consideradas as três alternativas apresentadas a partir do município de Água Boa (trata-se do município mais distante entre os três que estão sendo analisados).

**Tabela 1:** custos das alternativas de transporte de soja dos municípios do grupo 2 até o Porto de Itaquí

Transporte	Alternativa 1		Alternativa 2		Alternativa 3	
	km	R\$/ton	km	R\$/ton	km	R\$/ton
BR-158 e PA-150	1.158,19	122,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Rio Araguaia	0,00	0,00	1.379,66	74,86	0,00	0,00
Ferrovias propostas	0,00	0,00	0,00	0,00	383,00	34,81
Ferrovias Norte-Sul	0,00	0,00	0,00	0,00	1269,68	85,48
Estrada de Ferro Carajás	825,00	62,50	825,00	62,50	513,00	43,78
Total	1.983,19	184,57	2.204,66	137,36	2.165,68	164,07

**Fonte:** elaboração própria a partir de dados do PNL T (BRASIL, 2010b)

Percebe-se pelas análises de custo que a rota mais econômica é a alternativa 2 com auxílio do Rio Araguaia. Um aspecto importante a ser ressaltado é o fato dessa rota ser a mais longa e mesmo assim apresentar um custo 26% menor que a alternativa de maior custo (alternativa 1), na qual o trajeto é feito quase todo por rodovias. Vale ressaltar que parte do trajeto ferroviário ainda precisa ser implantado (de Água Boa até Campinorte e o trecho da Ferrovias Norte-Sul até o município de Palmas), bem como é necessário a construção da eclusa do Rio Araguaia.

## ANÁLISES E CONCLUSÕES

Através da pesquisa bibliográfica, obteve-se apoio para a realização da parte prática do presente estudo. A pesquisa bibliográfica apontou as principais características do transporte de cargas até os portos brasileiros, bem como algumas possíveis soluções. Os principais pontos observados apontam para a predominância do uso do modal rodoviário, com suas condições muitas vezes inadequadas para o transporte de cargas. Além disso, ocorre ainda a baixa utilização dos modais hidroviário e ferroviário.

Dentre as possíveis soluções para os problemas da infraestrutura de transporte no Brasil, apontadas na pesquisa bibliográfica, pode-se citar a diversificação no uso dos modais de transporte de acordo com as características de cada tipo de modal, ou seja, priorizando os modais ferroviário e hidroviário para longas distâncias e o modal rodoviário para o transporte de carga em pequenas distâncias. Outro aspecto a ser levado em conta é a utilização do transporte multimodal, ou seja, utilizar os modais de transporte de forma combinada. Por fim, foi apontada como uma solução viável a maior utilização de portos secos, de forma a agilizar os processos alfandegários e criar pontos intermediários de armazenagem e logística.

Partindo para a análise da parte prática, o primeiro ponto estudado foi a densidade dos modais em uma área compreendida dentro do raio de 200 quilômetros dos portos de Vitória, Santos e Itaquí. Dentre os três, o Porto de Vitória é o que possui maior densidade de modais no seu entorno, seguido pelo Porto de Santos e pelo Porto de Itaquí. O segundo ponto estudado na parte prática foi a quantidade e tipo de acesso direto que cada porto estudado apresenta. Tanto o Porto de Santos quanto o Porto de Vitória apresentam 50% dos seus acessos diretos por rodovias e os 50% restante por ferrovias. O Porto de Itaquí possui metade de seus acessos diretos composta por ferrovias.

Contudo, a partir da análise da densidade de modais no entorno dos portos e de seus acessos diretos, não é possível obter um diagnóstico eficaz da situação atual da infraestrutura de transporte para acesso aos três portos estudados. Dessa forma, fez-se necessário o estudo das regiões produtoras, assim como das possíveis rotas até os portos.

Através do estudo das regiões produtoras e das possíveis rotas de cargas e seus respectivos custos, pôde-se perceber que os modais que agregam menores custos ao transporte das cargas são os modais ferroviário e hidroviário. Pôde-se perceber, ainda, o que as pesquisas bibliográficas já apontavam: o uso prioritário do modal rodoviário e suas más condições. Analisando-se as condições das rodovias, nas regiões próximas ao porto, elas se encontram em

boas condições, porém nas regiões mais afastadas do porto e próximas à produção, encontram-se, em geral, em más condições. Além disso, nos Estados em que as condições das rodovias eram mais desfavoráveis, suas velocidades eram reduzidas, chegando até a 40 km/h.

Portanto, de modo a contornar e reduzir os problemas na infraestrutura de transporte brasileira é necessário que os investimentos nessa área não se concentrem somente em rodovias e no entorno do porto. Os investimentos devem ser direcionados à melhoria da infraestrutura em todo o território brasileiro, desde a região produtora até o porto, priorizando e incentivando os investimentos nos modais ferroviário e hidroviário, uma vez que o transporte de cargas no Brasil caracteriza-se como transporte de longa distância, e levando ainda em consideração a baixa utilização das hidrovias brasileiras dado seu potencial navegável. Faz-se necessária, ainda, a manutenção da rede de infraestrutura, de modo que a qualidade das operações de transporte e a capacidade de escoamento de carga sejam mantidas ao longo do tempo.

Por fim, para pesquisas futuras, propõe-se a realização do presente estudo para anos anteriores e vindouros a 2010, para que seja possível a realização de projeções para planejamento e análise de viabilidade de investimentos. É necessária também a análise de viabilidade técnica e econômica das alternativas propostas no presente estudo e, por fim, analisar se os investimentos propostos são possíveis de serem realizados e em quanto tempo serão amortizados.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES AQUAVIÁRIOS (Brasil). **Análise da movimentação de cargas nos portos organizados e terminais de uso**. Brasília, DF, 2010. Disponível em: <<http://www.antaq.gov.br/portal/AnuarioEstatisticoAquaviario/pdf/AnalisedeMovimentacaod eCargas2010.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES AQUAVIÁRIOS. **Principais portos brasileiros**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <[http://www.antaq.gov.br/Portal/Portos\\_PrincipaisPortos.asp](http://www.antaq.gov.br/Portal/Portos_PrincipaisPortos.asp)>. Acesso em: 15 mar. 2014.

ALVES, Juliano N. *et al.* Caracterização do perfil logístico de escoamento de grãos de uma cidade do interior do Rio Grande do Sul. **Revista Univap**, São José Dos Campos, v. 18, n. 32, p. 173-189, dez. 2012. Semestral. Disponível em: <<http://revista.univap.br/index.php/revistaunivap/article/view/116/124>>. Acesso em: 17 out. 2013.

APROSOJA. **Guia da soja** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <[leonardo@aprosojabrasil.com.br](mailto:leonardo@aprosojabrasil.com.br)> em 22 abr. 2014.

BORGES, Daniele D. B. *et al.* **Mudanças na infraestrutura de transporte brasileira**. 2013. [artigo científico]. Disponível em: <<http://www.administradores.com.br/producao->

academica/mudanca-na-infraestrutura-de-transporte-brasileira/5074/>. Acesso em: 26 ago. 2014.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Secretaria de Comércio Exterior. **Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (Aliceweb)**, Brasília, DF, 2010a. Disponível em: <<http://alicesweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 5 abr. 2014.

BRASIL. Ministério dos Transportes. **Base de dados georreferenciados PNLT 2010**. Brasília, DF, 2010b. Disponível em: <<http://www.transportes.gov.br/index/conteudo/id/36604>>. Acesso em: 21 nov. 2013.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (Brasil). **Boletim estatístico**. Brasília, DF, 2013a. Disponível em: <[http://www.cnt.org.br/Imagens%20CNT/PDFs%20CNT/Boletim%20Estatístico/estatistico\\_s etembro\\_2013.pdf](http://www.cnt.org.br/Imagens%20CNT/PDFs%20CNT/Boletim%20Estatístico/estatistico_s etembro_2013.pdf)>. Acesso em: 28 out. 2013.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (Brasil). **Pesquisa CNT de rodovias 2013: relatório gerencial**. Brasília, DF, 2013b. Disponível em: <<http://pesquisarodovias.cnt.org.br/Paginas/relGeral.aspx?origem=2>>. Acesso em: 28 out. 2013.

CRAVEIRO, Marina *et al.* Ferramentas computacionais para geoprocessamento em projetos de engenharia, arquitetura e urbanismo. In: XL CONGRESSO BRASILEIRO DE EDUCAÇÃO DE ENGENHARIA, 2012, Belém, Brasil. **O Engenheiro Professor e o Desafio de Educar**. Belém, Brasil: Abenge, 2012. Arquivo 104298.pdf. 1 CD-ROM.

ÉPOCA NEGÓCIOS. **Gigantes do agronegócio se unem para investir em ferrovias**. 2014. Disponível em: <<http://epocanegocios.globo.com/Informacao/Acao/noticia/2014/03/gigantes-do-agronegocio-se-unem-para-investir-em-ferrovias.html>>. Acesso em: 3 maio 2014.

FREITAS, Cássio S. de. **Plano diretor de navegação interior do Rio Grande do Sul: estudo comparativo entre a proposta de 1976 e a situação atual de transporte de cargas e infraestrutura**. 2013. 74 f. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Civil, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/78211>>. Acesso em: 24 set. 2013.

MACHADO, Silvaniza T. *et al.* Estudo sobre a utilização de portos secos no Brasil e uma proposta de implementação desses no Estado de Mato Grosso do Sul. **RMS**, [S.l.], v. 3, n. 1, p.91-114, jan./abr. 2013. Quadrimestral. Disponível em: <[http://www.revistaseletronicas.fmu.br/index.php/rms/article/view/204/pdf\\_1](http://www.revistaseletronicas.fmu.br/index.php/rms/article/view/204/pdf_1)>. Acesso em: 19 out. 2014.

PEREIRA, Luiz Andrei G.; SANTOS NETO, Narciso F. dos; LESSA, Simone N. As exportações do setor agroindustrial na região norte de Minas Gerais: logística e transportes. **Revista de Geografia**, Recife, v. 28, n. 3, p. 38-57, 2011. Quadrimestral. Disponível em: <<http://www.revista.ufpe.br/revistageografia/index.php/revista/article/viewArticle/471>>. Acesso em: 18 out. 2013.

PERRUPATO, Marcelo. **Planejamento estratégico dos transportes no Brasil**. Trabalho apresentado na Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012. Apresentação Power



point. Disponível em: <[www.transportes.gov.br/public/arquivo/arq1347652549.pptx](http://www.transportes.gov.br/public/arquivo/arq1347652549.pptx)>. Acesso em: 28 out. 2013.

RESENDE, Paulo *et al.* **Pesquisa de custos logísticos no Brasil**: relatório de pesquisa. Nova Lima, 2012. Disponível em: <<http://www.fdc.org.br/professoresepesquisa/publicacoes/Paginas/publicacao-detalle.aspx?publicacao=18217>>. Acesso em: 20 out. 2013.

SILVA, Michael P.; MARUJO, Lino G. Análise de modelo intermodal para escoamento da produção da soja no centro-oeste brasileiro. **Journal of Transport Literature**, Manaus, v. 6, n. 3, p.90-106, jul. 2012. Trimestral. Disponível em: <[http://www.pesquisaemtransportes.net.br/relit/index.php/relit/article/view/jv6n3p5/pdf\\_109](http://www.pesquisaemtransportes.net.br/relit/index.php/relit/article/view/jv6n3p5/pdf_109)>. Acesso em: 20 out. 2013.

SOUZA, Diogo F. de; MARKOSKI, Adelar. A competitividade logística do Brasil: um estudo com base na infraestrutura existente. **Revista de Administração**, [S.l.], v. 10, n. 17, p. 135-144, ago. 2012. Semestral. Disponível em: <<http://www.revistas.fw.uri.br/index.php/revistadeadm/article/view/949>>. Acesso em: 21 set. 2013.

SOUZA, Larissa L. de. **A logística da soja na fronteira agrícola norte e nordeste**. 2012. 52 f. Trabalho de Diplomação (Graduação em Agronomia)-Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Departamento de Economia, Administração e Sociologia, Piracicaba, 2012. Disponível em: <<http://esalqlog.esalq.usp.br/files/biblioteca/arquivo3939.PDF>>. Acesso em: 21 out. 2013.

VANZELLA, Alexsandro *et al.* Análise de viabilidade econômica do escoamento da soja produzida na cidade de Sorriso - MT através dos corredores de escoamento BR-163 e Paraná – Tietê. **Revista Gestão Industrial**, Ponta Grossa, v.9, n.3, p.662-680, 2013. Trimestral. Disponível em: <<http://revistas.utfpr.edu.br/pg/index.php/revistagi/article/view/1005>>. Acesso em: 19 abr. 2014.

VOLPI, Kátia; SILVA, Manuela F. R. da; OLIVEIRA, Jucelaine L. de. Desempenho portuário: análise sobre a hidrovia Tiete-Paraná. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**, [S.l.], v.8, n.4, p. 172-181, out. 2013. Mensal. Disponível em: <<http://www.revista-fatecjd.com.br/retc/index.php/RETC/article/download/131/pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2014.

# CAPÍTULO 20

## AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE VANÁDIO SUPORTADO EM G-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADA POR METAIS ALCALINOS NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO<sup>12</sup>

[Vinicius Martin Crivelaro](#), Doutorando em engenharia química, EEL-USP  
[Gilberto Garcia Cortez](#), Doutor em engenharia química, EEL-USP e Professor assistente

### RESUMO

O trabalho objetivou desenvolver e avaliar sistemas catalíticos para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP), desde a síntese do óxido de alumínio como suporte até a co-impregnação de óxido de vanádio e sódio ou potássio como agentes dopantes. Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: volumetria de N<sub>2</sub>, difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). A diminuição da redutibilidade e a neutralização de sítios ácidos com a presença de metais alcalinos levaram às quedas na conversão do propano, porém houve a melhora na seletividade ao propeno, em especial o íon potássio que promoveu uma maior inibição de tais sítios. A diminuição da fração molar de O<sub>2</sub> da mistura reacional levou a uma maior desativação do catalisador, afetando à performance de re-oxidação do vanádio reduzido, e consequentemente, conduziu a menores valores da atividade catalítica e rendimento ao propeno.

**PALAVRAS-CHAVE:** desidrogenação oxidativa do propano, alumina de transição, óxido de vanádio, metais alcalinos.

### INTRODUÇÃO

A reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) vem sendo apontada como uma rota alternativa para a produção do propeno. As principais vantagens atribuídas à DOP são o seu caráter exotérmico e não limitado termodinamicamente. No entanto, o principal empecilho para a aplicação industrial tem sido a baixa seletividade em relação ao propeno<sup>1,2</sup>.

As espécies de vanádio suportadas são um dos componentes ativos de catalisadores de maior interesse para reações parciais de oxidação de hidrocarbonetos. A dispersão do óxido de vanádio sobre a superfície do suporte leva a formação de centros de vanádio que apresentam a performance catalítica diferenciada<sup>3,4</sup>. A melhor seletividade às olefinas tem sido verificada

---

<sup>12</sup> O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

através da incorporação de diferentes agentes dopantes aos sistemas catalíticos, em especial íons alcalinos. A principal atribuição ao resultado tem sido a inibição de sítios ácidos que permite uma melhor dessorção da olefina formada<sup>5</sup>.

As aluminas de transição têm se destacado na catálise heterogênea, inclusive como suporte de outros óxidos metálicos, devido à sua versatilidade na obtenção de elevadas áreas específicas, porosidade e acidez superficial, além das resistências térmicas e mecânicas requeridas, em especial a  $\gamma$ -alumina, que é a mais utilizada<sup>6,7</sup>. Diferentes métodos são empregados para a síntese de precursores hidróxidos de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ou óxidos hidróxido de alumínio,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , que quando submetidos a um tratamento térmico são geradas aluminas de transição<sup>8</sup>.


As etapas envolvidas na reação de DOP podem ser compreendidas pelo mecanismo redox de Mars van Krevelin, segundo o qual ocorre a ativação da ligação C-H do propano em  $\text{VO}_x$  superficiais, promovendo a retirada de um átomo de H da parafina adsorvida, e em seguida, o vanádio reduzido é re-oxidado pelo  $\text{O}_2$ <sup>9,10</sup>. A variação da relação molar  $\text{O}_2$ /propano pode influenciar a taxa de re-oxidação, e assim o desempenho catalítico. Al-Ghamdi e Lasa (2014) indicaram a ausência de oxigênio da mistura reacional ser favorável à seletividade ao propeno<sup>11</sup>, enquanto Cortez e Bañares (2002) relataram ser indiferentes a uma menor fração de  $\text{O}_2$ <sup>12</sup>.

Este trabalho teve como objetivos sintetizar o hidróxido de alumínio e calciná-lo; preparar catalisadores suportados de vanádio e sódio ou potássio; caracterizar o suporte e catalisadores através das técnicas de volumetria de  $\text{N}_2$ , DRX e RTP; e avaliar as propriedades catalíticas do catalisador mediante a reação de desidrogenação oxidativa do propano, verificando-se também a influência da variação da relação molar  $\text{O}_2$ /propano da mistura reacional.

## EXPERIMENTAL

### SÍNTESE

O precursor hidróxido de alumínio foi preparado pelo método da precipitação a partir da adição de  $\text{AlCl}_3$  (pH = 0,5) a uma solução de  $\text{NaOH}$  (pH = 12,9), contida em um reator de batelada, mantida a  $65^\circ\text{C}$  do banho termostático. Deixou-se envelhecer por duas horas, sob a agitação mecânica até atingir o pH em torno de 9,5. O precipitado obtido foi lavado com água deionizada aquecida a  $75^\circ\text{C}$ . A amostra foi seca por uma noite na estufa e calcinada a  $600^\circ\text{C}$  por 5 horas na mufla, obtendo o suporte identificado por  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ . A primeira série foi



preparada pela impregnação via úmida com excesso de solvente (água) para a síntese dos catalisadores de óxido de vanádio suportado. A impregnação para meia monocamada de 4 átomos de vanádio/nm<sup>2</sup> de alumina foi realizada através da mistura da solução de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, aquecida a 70°C, e o suporte na forma de pó em um rotoevaporador a vácuo. Após essa etapa, o pó residual foi seco a 110°C por 24h na estufa, e depois calcinado a 450°C por 5h na mufla, obtendo-se assim o catalisador identificado por 4V-Al(B). A segunda série foi preparada pela co-impregnação de vanádio (meia monocamada) e metais alcalinos (x= 0,5 e 1,0 átomo de sódio ou potássio por nm<sup>2</sup> de suporte) sobre alumina. A síntese de catalisadores dopados foi realizada assim como o método descrito acima, utilizando as soluções aquosas conjuntas de NaOH ou KOH e NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> para a co-impregnação. Os catalisadores obtidos foram identificados por 4V-xNa-Al(B) ou 4V-xK-Al(B).

### **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

As medidas de áreas específicas, volume de poros (método BET) e distribuição de volume de poros (método BJH) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C, utilizando-se um equipamento da marca Belsorp-II-mini. As amostras foram previamente tratadas in situ sob vácuo e com aquecimento de 200 °C, por 2 h.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas empregando-se o método do pó, através do equipamento da marca Panalytical, modelo Enpyrean. Utilizou-se uma radiação  $k\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ), com uma potência de 30 kV, uma corrente de 20 mA, uma velocidade angular do goniômetro de 0,02 °/s, utilizou-se  $2\theta$  variando de 10 a 80°. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graphanalyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores suportados foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica. As amostras (0,05 g) foram secas in situ a 200 °C por 2h sob fluxo de hélio. Em seguida, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e reduzidos até 900 °C (10 °C/min) com uma mistura de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min).

### **TESTE CATALÍTICO**

A atividade catalítica foi avaliada na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Para a análise, utilizou-se 150 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de quartzo. As relações molares dos gases reagentes utilizados foi (O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He) = 5, 2 e 4 numa vazão total de 48 mL/min. Em seguida, para verificar a influência das razões molares na atividade

catalítica, foram utilizadas novas relações dos gases (6, 1, 4) e (4, 3, 4), nas quais a fração molar do gás hélio e o fluxo total foram mantidos constantes. O propano e os produtos não convertidos foram analisados por um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, equipado com um DTC, utilizando duas colunas com as fases estacionárias de 1/8" de diâmetro, com fases HS-N (80/100) e MS-13X (45/60). A conversão do propano foi calculada a partir de um balanço de quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono na saída do reator e no fluxo de alimentação dos reagentes. Baseados nas concentrações de entrada e saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão total ( $X_A$ ), a seletividade ( $S_p$ ) e o rendimento aos produtos ( $R_p$ ) foram calculados através das seguintes equações:

$$X_A (\%) = \left( \frac{n_R}{n_{R0}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$S_p (\%) = \left( \frac{n_P}{n_I} \right) \left( \frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$R_p (\%) = X_A \cdot S_p \quad (3)$$

onde  $n_R$  é o número de mols do reagente consumidos,  $n_{R0}$  é o número de mols do reagente alimentados e  $N_{CP}$  e  $N_{CR}$  são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no reagente alimentado, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Na Tabela 1, estão apresentados os valores da área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_P$ ) e raio médio de poros ( $R_P$ ) obtidos para suportes de alumina de transição e dos catalisadores à base de vanádio e metais alcalinos.

Segundo a Tabela 1, a impregnação de óxido de vanádio ao suporte resultou na redução dos valores da área específica e volume dos poros. A diminuição da área específica acompanhou a elevação do teor de sódio. Por outro lado, a elevação do valor  $S_{BET}$  com a introdução de 1,0 átomo de K por  $\text{nm}^2$  do suporte pode ser atribuído ao bloqueio maior dos poros promovido pelo metal alcalino de maior raio iônico em relação ao sódio.



**Tabela 1:** Valores de área específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e raio médio de poros ( $R_p$ ) dos catalisadores

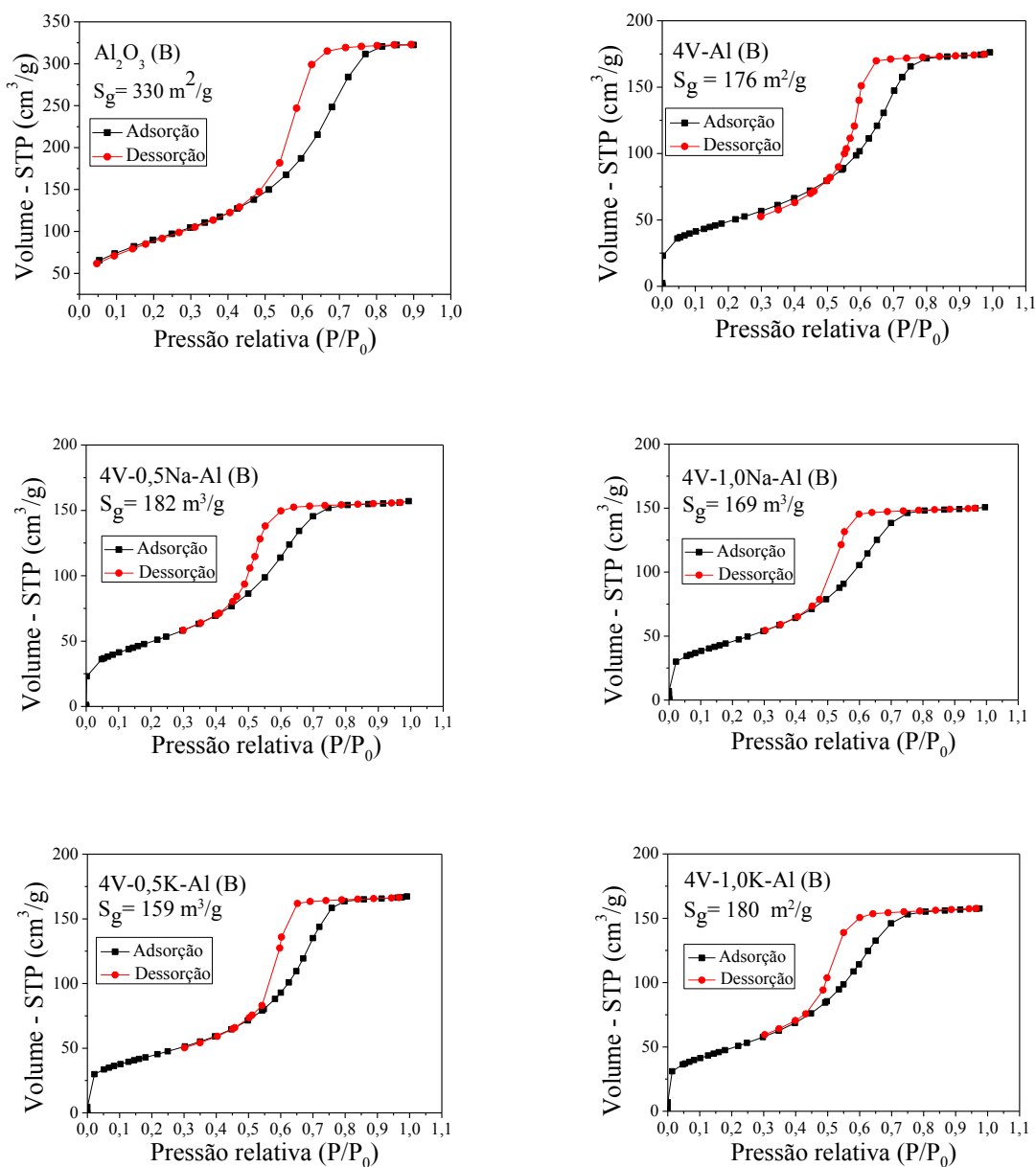
Suporte/Catalisadores	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$R_p$ (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)	330	0,54	2,36
4V-Al(B)	176	0,27	3,12
4V-0,5Na-Al(B)	182	0,25	2,41
4V-1,0Na-Al(B)	169	0,24	2,41
4V-0,5K-Al(B)	159	0,26	3,12
4V-1,0K-Al(B)	180	0,25	2,41

Fonte: Próprio autor

A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>a-196°C do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B) e catalisadores. Para todas as amostras, foram observadas isotermas do tipo IV, onde ocorrem as histereses relacionadas ao fenômeno de condensação capilar. O ramo inferior das isotermas mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Este tipo de isoterma é característico para sólidos mesoporosos (2-50 nm) ou macroporosos (<50nm)<sup>13</sup>. A histerese de todas as amostras é do tipo H2,  $0,3 < P/P_0 < 0,8$ , característico para sólidos com o formato dos poros descrito como um gargalo estreito e corpo largo, em forma de tinteiro<sup>14</sup>.

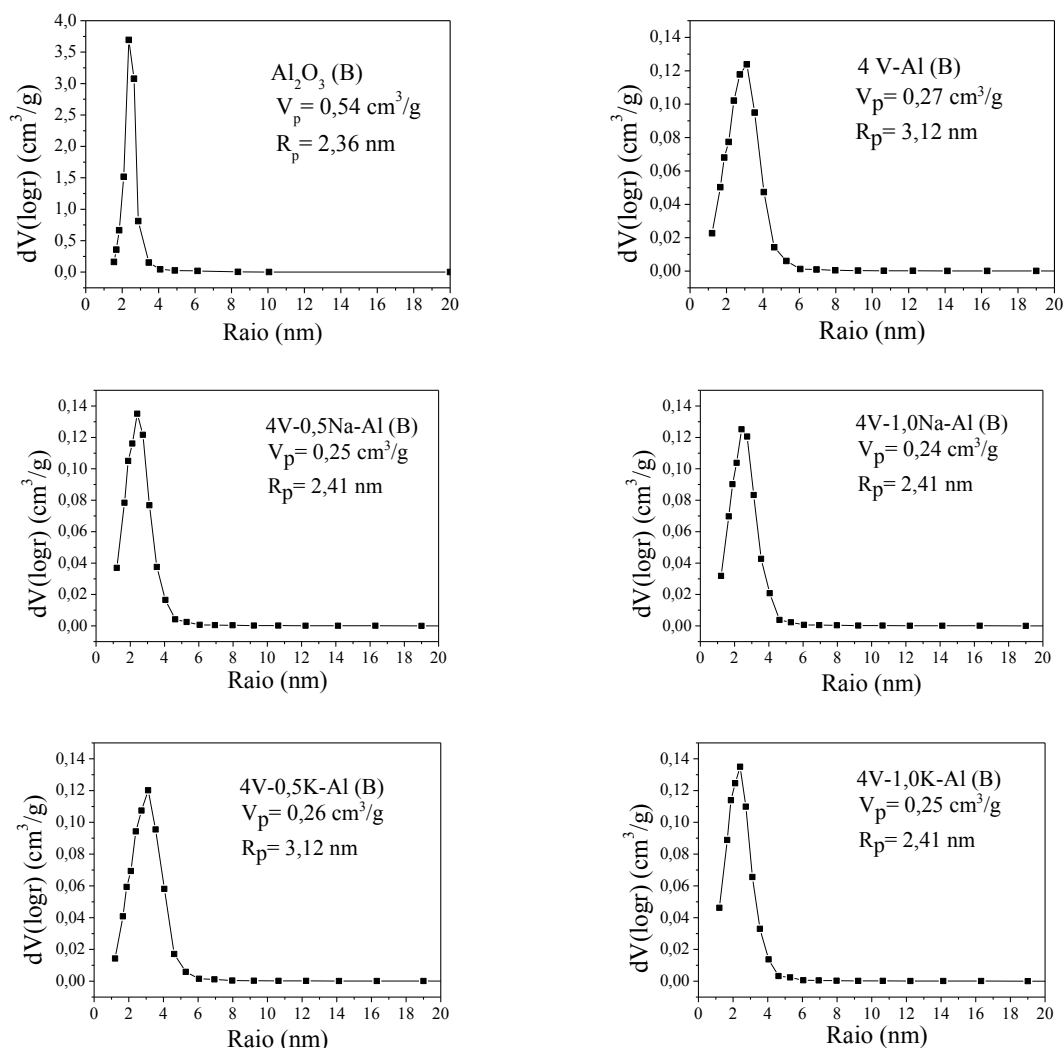
A Figura 2 mostra as curvas de distribuição do volume de poros em função do raio de poros do suporte e seus respectivos catalisadores. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) apresentou um comportamento monomodal com os poros situando-se na região microporosa (<2nm) e mesoporosa (2-50 nm) muito estreita na faixa de 0 a 3 nm de raio. Com a impregnação das espécies de vanádio e metais alcalinos, a faixa se estendeu de 0 a 5 nm de raio, ocorrendo provavelmente o alargamento do diâmetro dos poros para a acomodação de tais espécies.

**Figura 1:** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) e seus respectivos catalisadores



Fonte: Próprio autor

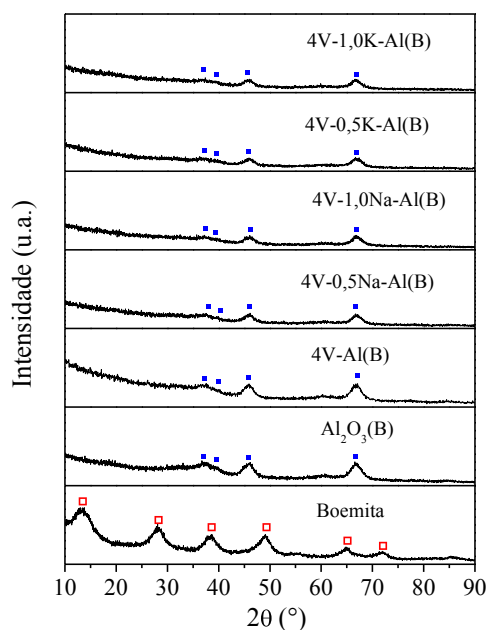
**Figura 2:** Distribuição de volume dos poros em relação aos raios de poros para o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  e seus respectivos catalisadores



Fonte: Próprio autor

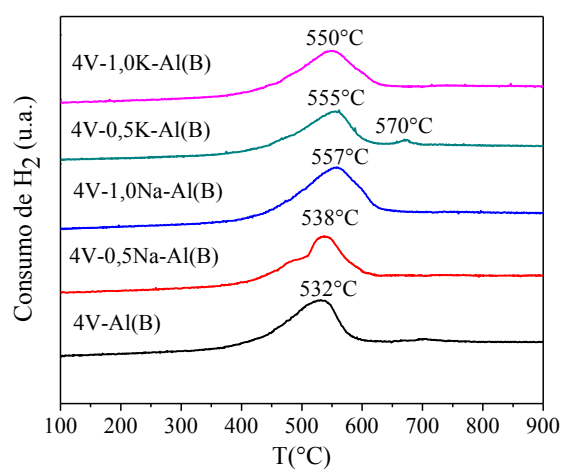
A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X obtidos para o suporte e seus respectivos catalisadores. O precursor da alumina foi identificado como óxido hidróxido de estrutura ortorrômbica (JCPDS: 05-0190,  $2\theta = 13,46^\circ, 28,08^\circ, 38,58^\circ, 49,1^\circ, 64,94^\circ, 71,90^\circ$ ), correspondente à fase boemita [ $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ]. A calcinação a  $600^\circ\text{C}$  do precursor boemita resultou em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS: 10-0425,  $2\theta = 46,12^\circ, 66,86^\circ$ ), exibindo picos característicos em sua estrutura pouco cristalina. Por sua vez, os perfis de DRX dos catalisadores impregnados com vanádio e co-impregnados com vanádio e metais alcalinos mostraram ser muito similares aos perfis de seus respectivos suportes aluminas puros. A ausência de picos referentes ao óxido de vanádio ou compostos mássicos formados entre espécies de metais alcalinos e outros metais constituintes dos catalisadores indica partículas cristalinas diminutas não passíveis de serem detectadas aos raios X ou alta dispersão das espécies de vanádio.

**Figura 3:** DRX das amostras. Picos referentes às fases (□) boemita e (■)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$



Fonte: Próprio autor

**Figura 4:** RTP do suporte e seus respectivos catalisadores



Fonte: Próprio autor

Os perfis de RTP são representados pela Figura 4. Todas as amostras de catalisadores da série exibiram somente um pico de redução, possivelmente relacionado à redução de vanádio de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . A adição de metais alcalinos deslocou o pico para maiores temperaturas de máxima redução, indicando uma menor redutibilidade. Devido a uma interação mais forte entre as espécies de vanádio, de caráter mais ácido, e metais alcalinos, os sítios ativos são menos favorecidos para promover a redução<sup>15</sup>. O catalisador 4V-0,5K-Al(B) exibiu um segundo pico de redução em 670°C, que pode estar associado à formação de agregados sólidos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,

causada pela menor dispersão das espécies superficiais de vanádio, ou de compostos formados a partir do potássio e vanádio.

## TESTE CATALÍTICO

A Tabela 2 e Figura 5 mostram o desempenho catalítico dos catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano na relação molar ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He) = 5, 2 e 4. No início dos testes, todos os catalisadores apresentaram somente a formação do propeno, iniciando o processo de combustão para a formação de CO e  $CO_2$  somente em temperaturas mais elevadas. Os melhores rendimentos aos propeno foram observados no início das análises, apresentando quedas com a adição de metais alcalinos, e portanto está de acordo com a diminuição da redutibilidade nas análises de RTP. Por outro lado, o retardamento do processo de combustão ocorreu em temperaturas mais elevadas para os catalisadores dopados com K. O resultado pode ser atribuído ao maior bloqueio de íons K, que possui um maior raio iônico em relação aos íons Na, aos sítios fortemente ácidos que desencadeiam a reação para a formação de  $CO_x$ <sup>15</sup>.

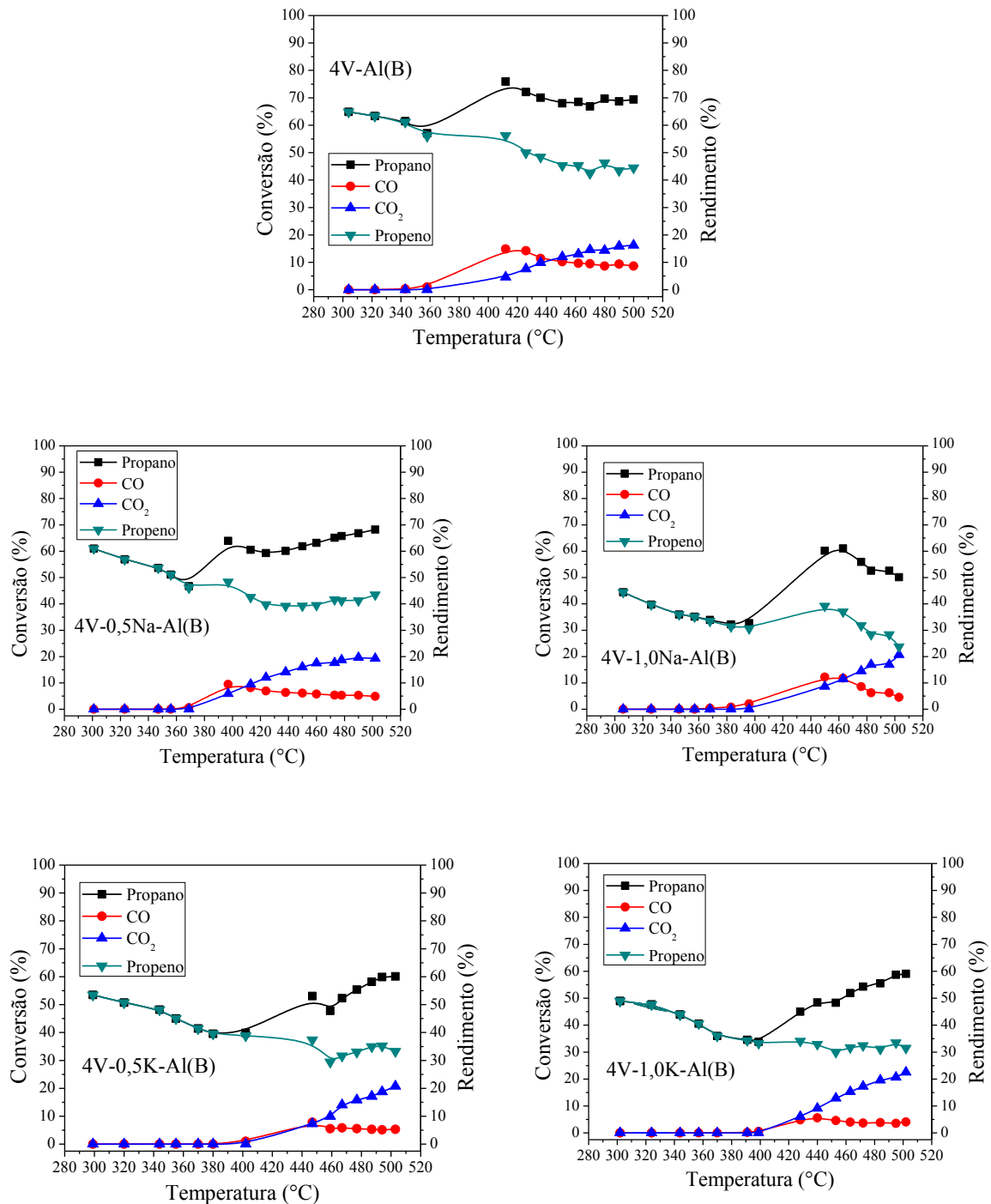
**Tabela 1:** Resultados da atividade catalítica na reação de DOP

Catalisadores	Conversão inicial do propano (%)	Rendimento inicial do propeno (%)	Temperatura inicial de combustão (°C)
4V-Al(B)	64,8	64,8	322
4V-0,5Na-Al(B)	61	61	356
4V-1,0Na-Al(B)	44,5	44,5	357
4V-0,5K-Al(B)	53,4	53,4	380
4V-1,0K-Al(B)	49	49	370

Fonte: Próprio auto



Figura 5: Atividade catalítica dos catalisadores nos testes de DOP

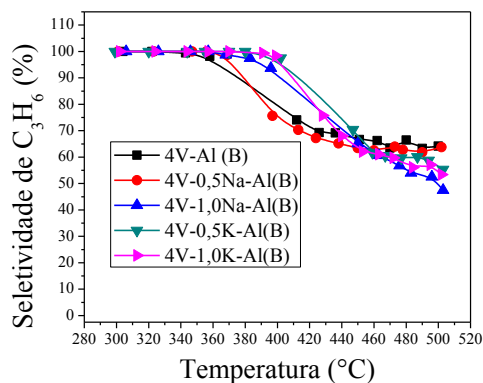


Fonte: Próprio autor

A Figura 6 apresenta a seletividade ao propeno na reação de DOP. Os resultados mostraram uma melhora da seletividade ao propeno com a adição de metais alcalino, sendo que o catalisador 4V-0,5K-Al(B) foi o mais seletivo na faixa de temperatura de 426 a 480°C, em relação aos demais sistemas catalíticos. Em geral, o potássio promoveu uma maior basicidade em relação ao sódio, devido ao maior deslocamento de elétrons de íons potássio aos átomos de

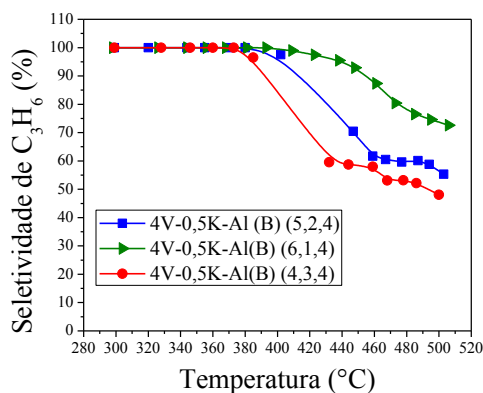
vanádio e oxigênio, de modo que o grupo ativo V-O possui uma maior densidade eletrônica<sup>16</sup>. A maior basicidade está associada a uma dessorção mais fácil da molécula de propeno adsorvido na superfície, prevenindo o produto da combustão para a formação  $\text{CO}_x$  como subprodutos<sup>5</sup>.

**Figura 6:** Seletividade de  $\text{C}_3\text{H}_6$  para a reação de DOP



Fonte: Próprio autor

**Figura 7:** Seletividade de  $\text{C}_3\text{H}_6$  para catalisador 4V-0,5K-Al(B) em diferentes relações molares de  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{O}_2$



Fonte: Próprio autor

A Figura 7 apresenta a seletividade ao propeno na reação de DOP para diferentes razões molares da mistura reacional. Verificou-se que o aumento da fração molar de  $\text{O}_2$  permitiu um aumento significativo da seletividade ao propeno, acompanhado por uma maior atividade catalítica. O resultado pode ser atribuído possivelmente à maior disponibilidade de oxigênio seletivo repostado à rede do catalisador. Por sua vez, o estudo espectroscópico Raman de óxido de vanádio suportado em alumina durante a DOP com análise simultânea da atividade catalítica, realizado por Cortez e Bañares (2002), não revelou influência na relação seletividade-atividade com a variação da razão molar  $\text{O}_2$ /propano. No entanto, este estudo revelou também mudanças

estruturais das espécies de vanádio durante a reação, com a redução das espécies poliméricas quando a razão molar O<sub>2</sub>/propano diminuiu<sup>12</sup>. Assim, a relação (O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He) = 6, 1, 4 apresentou ser a mais adequada para os testes catalíticos na produção de propeno.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de precipitação mostrou-se satisfatória na obtenção dos suportes de óxido de alumina com área específica e volume dos poros adequados à dispersão das espécies superficiais de vanádio, à medida que as análises de DRX não indicaram a aglomeração significativa de tais espécies. O potássio como agente promotor proporcionou uma melhor seletividade ao propeno, devido a uma maior inibição de sítios ácidos. A variação das razões molares dos gases reagentes na DOP mostrou a importância da disponibilidade do oxigênio na alimentação para a reposição eficiente de O<sub>2</sub> à estrutura do catalisador, impedindo que ocorra uma desativação catalítica permanente.

## REFERÊNCIAS

1. BHASIN, M.M.; MCCAIN, J.H.; VORA, B.V.; IMAI, T.; PUJADÓ, P.R. Dehydrogenation and oxidohydrogenation of paraffins to olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 397-419, 2001.
2. CARRERO, C.A.; SCHLOEGL, R.; WACHS, I.E; SCHOMAECKER, R. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydration of propane well-defined supported vanadium oxide catalysts. **ACS catalysis**, v. 4, p. 3357-3380, 2014.
3. BLASCO, T.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1-2, p. 117-142, 1997.
4. WECKHUYSEN, B. M.; KELLER, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 25-46, 2003.
5. CORTEZ, G.G.; FIERRO, J. L. G.; BAÑARES, M. A. Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. 78, p. 219-228, 2003.
6. CHAGAS, L.H.; CARVALHO, G.S.G.; SAN GIL, R.A.S.; CHIARO, S.S.X; LEITÃO, A.A.; DINIZ, R. Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An<sup>27</sup>Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 216-222, 2014.
7. WANG, J.A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O., LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of sol-gel alumina catalyst. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, p. 299-303, 1999.

8. MUSIĆ, S.; DRAGČEVIĆ, Đ; POPOVIĆ, S.; VDOVIĆ, N. Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from  $\text{AlCl}_3$  solutions in alkaline medium. **Materials Chemistry and Physics**, v.59, p.12-19, 1999.
9. BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; STORACE S.; FELICE, R. Kinetic investigations on the oxydehydrogenation of propane over vanadium supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 11-18, 2003.
10. SHEE, D.; RAO; T.V.M.; DEO,G. Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: effect of loading and support. **Catalysis Today**, v. 118, p. 288-297, 2006.
11. AL-GHAMDI, S.A.; LASA, H.I. Propylene production via propane oxidative deshydrogenation over  $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. **Fuel**, v. 128, p. 120-140, 2014.
12. CORTEZ, G.G.; BAÑARES, M.A. A raman spectroscopy study of alumina-supported vanadium oxide catalyst during propane oxidative dehydrogenation with online activity measurement. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 197-201, 2002.
13. TEIXEIRA,V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
14. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catálise heterogênea**. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
15. LEMONIDOU, A.A.; NALBANDIAN, L. VASALOS, I.A. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promoter. **Catalysis Today**, v. 61, p. 333-341, 2000.
16. GRZYBOWSKA-SWIERSKOSZ, B. Effect of additives on the physicochemical and catalytic properties of oxide catalysis in selective oxidation reactions. **Topic in Catalysis**, v. 21, n. 1-3, p.35-46, 2002.

# CAPÍTULO 21

## CÁLCULO DA EFETIVIDADE DE UM TROCADOR DE CALOR DE CASCO E TUBO HELICOIDAL MODIFICADO

DOI: 10.47402/ed.ep.c202145621966

[Marina Borsuk Fogaca](#), Professora Adjunta, Engenharia III, FMPFM  
[Jhon Jairo Ramirez Behainne](#), Professor Associado, DAMEC, UTFPR  
[Sergio Leonardo Gómez](#), Professor Associado, DEFIS, UEPG  
[Rozane de Fátima Turchiello](#), Professora Associada, DAFIS, UTFPR

### RESUMO

Este capítulo apresenta resultados de efetividade ( $\varepsilon$ ) de um trocador de calor de casco e tubo helicoidal (TCCTH) geometricamente modificado pela presença de um cilindro central (que altera o diâmetro hidráulico do casco), operando com água como fluido de trabalho em sentido contracorrente. O objetivo do trabalho foi comparar resultados experimentais de  $\varepsilon$  com os valores determinados pelo modelo de Salimpour para TCCTH sem modificação, já que esse modelo fornece importantes parâmetros de desempenho térmico, específicos para o tipo de trocador mencionado. As vazões ( $\dot{V}$ ) selecionadas foram 20, 30 e 40 L/h, enquanto as temperaturas de entrada do fluido quente ( $T_{e,q}$ ) foram 40, 50 e 60°C, fixando-se a temperatura de entrada do fluido frio em 25°C. Dentre as condições operacionais testadas, observou-se que a maior convergência entre os resultados experimentais e calculados ocorreu à  $T_{e,q} = 50^\circ\text{C}$  e  $\dot{V} = 40$  L/h, com 9,1% de diferença entre os valores médios de  $\varepsilon$ ; no caso da maior divergência, à  $T_{e,q} = 60^\circ\text{C}$  e  $\dot{V} = 20$  L/h, essa diferença foi de 33,4%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Trocador de calor, Diâmetro hidráulico, Desempenho térmico, Efetividade.

### INTRODUÇÃO

Trocadores de calor são equipamentos destinados a realizar a transferência de calor de um fluido quente para um fluido frio através de uma parede sólida e são usados em vários processos de recuperação de calor (HAMDEH et al., 2020; ALI et al., 2020).

Em hospitais, uma das principais aplicações de trocadores de calor refere-se ao aquecimento de água para banhos de pacientes e para outros procedimentos, bem como para resfriamento de gases provenientes de incineração de resíduos (COSTA, 2012; SILVEIRA, 2013; LOKOVA; KALINICHENKO, 2020). Além disso, possibilitam o arrefecimento de equipamentos de radiologia a fim de se evitar a queima de determinados componentes eletrônicos.

Trocadores de calor do tipo casco e tubo helicoidal (TCCTH) são amplamente utilizados devido à sua maior capacidade de transferência de calor. Esse fato pode ser atribuído às forças

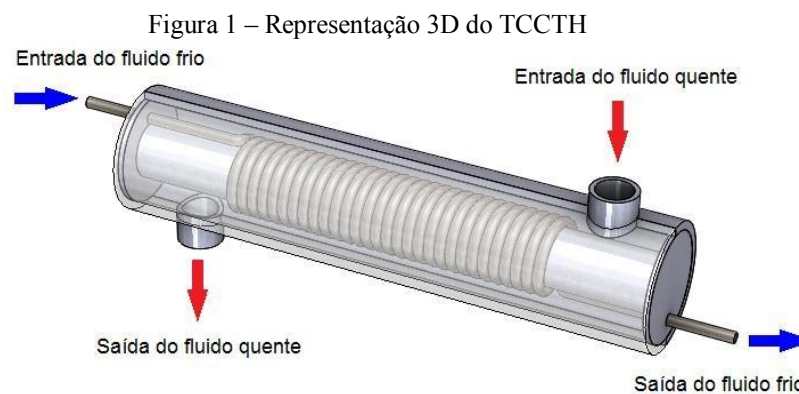
centrífugas atuantes no escoamento, causadas pela curvatura do tubo helicoidal ou bobina (FOGAÇA et al., 2021; FOUUDA et al., 2018; BHANVASE et al., 2018; SOLANKI et al., 2018).

Salimpour (2009) estudou a transferência de calor experimentalmente em três TCCTH com diferentes passos de bobina, em fluxo paralelo e contracorrente, usando água como fluido de trabalho. O autor notou que para maiores passos de bobinas, os coeficientes de transferência de calor por convecção ( $h$ ) na lateral do casco foram maiores. O referido autor relatou também concordância entre seus resultados e os da literatura, propondo correlações empíricas para o cálculo de  $h$  de fluidos no interior do tubo e do casco, que serão adotadas na metodologia do presente trabalho.

O objetivo do presente capítulo é comparar os resultados experimentais de efetividade do TCCTH com os valores calculados por meio do modelo matemático de Salimpour (2009), em 3 vazões e 3 temperaturas, com água como fluidos quente e frio.

## EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O modelo matemático para determinação do coeficiente global de transferência de calor desenvolvido por Salimpour (2009) aplica-se a TCCTH convencional. O trocador de calor empregado neste estudo foi modificado pela existência de um cilindro central que sustenta o tubo helicoidal (Fig. 1).

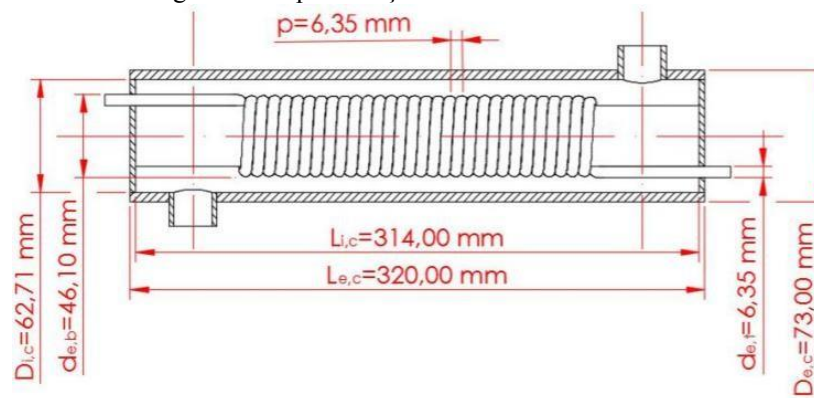


Fonte: Autoria própria

O TCCTH modificado, protótipo projetado para o estudo de nanofluidos (suspensões de nanopartículas metálicas ou de óxidos metálicos em um fluido-base) como líquido de arrefecimento, foi fabricado em aço inoxidável AISI 304 (FERREIRA et al., 2017). Este TCCTH foi isolado termicamente com fibra cerâmica; suas dimensões são mostradas na Fig 2.



Figura 2 – Representação 2D do TCCTH



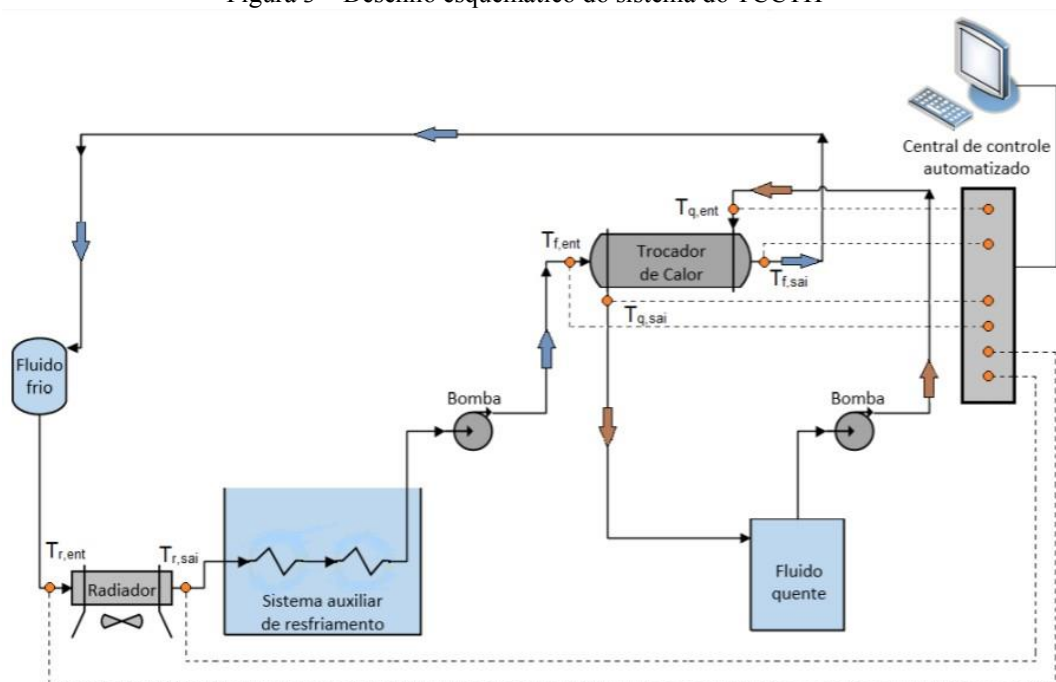
Fonte: Adaptado de Salimpour (2009)

O sistema de aquisição de dados, de controle da vazão, e de controle da temperatura de entrada dos fluidos quente e frio foi automatizado com a aplicação de um microcontrolador PID (Proporcional-Integral-Derivativo) Arduino Mega 2560.

Uma resistência térmica em reservatório de vidro com capacidade de 2 L aquece a água que atua como fluido quente. Uma bomba d'água de diafragma (Modelo RS 385) conduz o fluido quente ao casco do trocador de calor, que, em seguida, retorna ao seu reservatório, reiniciando o ciclo. O fluido frio é mantido em reservatório com capacidade de 250 mL, e é conduzido ao interior do tubo helicoidal por bomba similar à do fluido quente; ao sair do trocador de calor o fluido frio passa por um radiador com 18 aletas para CPU (Central Processing Unit) a fim de ceder calor ao meio. Na sequência, percorre um sistema auxiliar de resfriamento composto por duas serpentinas imersas em água com gelo, antes de reiniciar o ciclo. Como o casco possui volume superior ao tubo, optou-se pelo escoamento do fluido frio no tubo helicoidal, visando-se a economia de material, já que, além da água, em estudos posteriores serão utilizados nanofluidos como fluidos frios.

Termopares do tipo K aferem as temperaturas de entrada do fluido quente ( $T_{q,ent}$ ), saída do fluido quente ( $T_{q,sai}$ ), entrada do fluido frio ( $T_{f,ent}$ ) e saída do fluido frio ( $T_{f,sai}$ ), conforme ilustrado na Figura 3. Há também outros dois termopares, que aferem as temperaturas na entrada e na saída do radiador ( $T_{r,ent}$  e  $T_{r,sai}$ , respectivamente); entretanto, as leituras registradas a partir deles não são consideradas nos cálculos do presente trabalho. Os valores das temperaturas são exibidos graficamente na interface de um computador, e o sistema de aquisição gera uma tabela com os mesmos.

Figura 3 – Desenho esquemático do sistema do TCCTH



Fonte: Autoria própria

A seleção da temperatura de entrada do fluido quente, das vazões dos fluidos quente e frio, bem como do tempo de duração do ciclo, é feita na interface do computador ao qual o microcontrolador está conectado. As vazões volumétricas ( $\dot{V}$ ) foram 20, 30 e 40 L/h para os fluidos quente e frio, e as temperaturas de entrada do fluido quente ( $T_{q,ent}$ ) iguais a 40, 50 e 60°C. A temperatura de entrada do fluido frio ( $T_{f,ent}$ ) foi mantida fixa em 25°C.

### CÁLCULO DA TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E DA EFETIVIDADE DO TCCTH

O software *Engineering Equation Solver* - EES<sup>®</sup> foi utilizado para determinar as propriedades dos fluidos, tais como: condutividade térmica ( $k$ ), densidade ( $\rho$ ), viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e calor específico ( $c_p$ ). Essas propriedades foram obtidas à temperatura média entre a entrada e saída para ambos os fluidos.

A taxa de transferência de energia térmica no trocador de calor é obtida a partir do balanço da Primeira Lei da Termodinâmica, aplicado a um volume de controle com fronteiras rígidas, adiabático e apenas envolvendo troca de calor por mudança de entalpia entre os fluidos presentes. Assim, a taxa de transferência de calor experimentada pelo fluido frio é dada por:

$$q_f = \dot{m}_f c_{p,f} \Delta T_f \quad (1)$$

em que  $\dot{m}_f$  refere-se à vazão mássica do fluido frio e  $c_{p,f}$  ao seu calor específico à pressão constante. A variação de temperatura experimentada pelo fluido é:

$$\Delta T_f = T_{f,sai} - T_{f,ent} \quad (2)$$

Analogamente, a taxa de transferência de calor experimentada pelo fluido quente é dada por:

$$q_q = \dot{m}_q c_{p,q} \Delta T_q \quad (3)$$

em que  $\dot{m}_q$  refere-se à vazão mássica do fluido quente e  $c_{p,q}$  ao seu calor específico à pressão constante. A variação de temperatura experimentada pelo fluido é:

$$\Delta T_q = T_{q,ent} - T_{q,sai} \quad (4)$$

As vazões mássicas dos fluidos frio e quente são dadas pelas Eqs. (5) e (6):

$$\dot{m}_f = \dot{V}_f \rho_f \quad (5)$$

$$\dot{m}_q = \dot{V}_q \rho_q \quad (6)$$

sendo que  $\dot{V}_f$  representa a vazão volumétrica do fluido frio e  $\rho_f$  a sua massa específica;  $\dot{V}_q$  representa a vazão volumétrica do fluido quente e  $\rho_q$  a sua massa específica.

A taxa de transferência de calor experimental ( $q_{exp}$ ) é calculada por (ELSHAZLY et al., 2017; POURHOSEINI et al., 2018), na forma:

$$q_{exp} = \frac{|q_f| + |q_q|}{2} \quad (7)$$

sendo  $q_f$  a taxa de transferência de calor do fluido frio, dada pela Eq. 1 e  $q_q$  a taxa de transferência de calor do fluido quente, dada pela Eq. 2.

A efetividade do trocador de calor, de acordo com Bergman e Lavine (2017), é dada por:

$$\varepsilon = \frac{q_{exp}}{q_{max}} \quad (8)$$

sendo  $q_{max}$  a taxa de transferência de calor máxima, que ocorreria para o fluido com a taxa de capacidade calorífica mínima.

A taxa de capacidade calorífica do fluido frio e do fluido quente é dada pelas Eqs. (9) e (10):

$$C_f = \dot{m}_f c_{p,f} \quad (9)$$

$$C_q = \dot{m}_q c_{p,q} \quad (10)$$

Se a taxa de capacidade calorífica do fluido frio ( $C_f$ ) for menor que a do fluido quente, tem-se:

$$q_{max} = C_f (T_{q,ent} - T_{f,ent}) \quad (11)$$

Ou se, ao contrário, a taxa de capacidade calorífica do fluido quente ( $C_q$ ) for menor que a do fluido frio, tem-se:

$$q_{max} = C_q (T_{q,ent} - T_{f,ent}) \quad (12)$$

A seguir é apresentado o modelo matemático que fornece os parâmetros necessários ao cálculo da taxa de transferência de calor ( $q_{calc}$ ).

### CÁLCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Segundo Bergman e Lavine (2017), o coeficiente global de transferência de calor ( $U_e$ ) mede a capacidade das barreiras convectivas e condutivas, sendo imprescindível para o cálculo da taxa de transferência da energia térmica. O modelo matemático empregado para o cálculo das variáveis necessárias à obtenção de  $U_e$  em TCCTH, tais como Número de Nusselt e equações a este relacionadas, foi desenvolvido por Salimpour (2009). De acordo com esse modelo,  $U_e$  é dado por:

$$\frac{1}{U_e} = \frac{A_e}{A_i h_f} + \frac{A_e \ln(d_{e,t}/d_{i,t})}{2\pi k_t L_t} + \frac{1}{h_q} \quad (13)$$

sendo  $A_e$  a área superficial externa do tubo,  $A_i$  a área superficial interna do tubo,  $h_f$  o coeficiente de transferência de calor por convecção do fluido frio (que escoará no interior do tubo helicoidal),  $h_q$  o coeficiente de transferência de calor por convecção do fluido quente (água, que escoará na seção anular do casco),  $d_{e,t}$  o diâmetro externo do tubo,  $d_{i,t}$  o diâmetro interno do tubo,  $k_t$  a condutividade térmica do tubo e  $L_t$  o comprimento do tubo.

O coeficiente de transferência de calor por convecção no lado do fluido frio é calculado por:

$$h_f = \frac{Nu_f k_f}{d_{i,t}} \quad (14)$$

em que  $Nu_f$  refere-se ao número de Nusselt no lado do fluido frio e  $k_f$  à sua condutividade térmica. O número de Nusselt no lado do fluido frio é obtido por:

$$Nu_f = 0,152 De^{0,431} \gamma^{-0,277} Pr_f^{1,06} \quad (15)$$

sendo  $De$  o número de Dean,  $\gamma$  um parâmetro adimensional determinado pelo modelo matemático e  $Pr_f$  o número de Prandtl do fluido frio. O número de Dean, que relaciona a força

da viscosidade atuante sobre um fluido escoando em tubo curvado e a força centrífuga, é calculado pela equação:

$$De = Re_f \sqrt{\frac{d_{i,t}}{d_{e,b}}} \quad (16)$$

em que  $Re_f$  é o número de Reynolds no lado do fluido frio, dado por:

$$Re_f = \frac{4\dot{m}_f}{\pi d_{i,t} \mu_f} \quad (17)$$

sendo  $\mu_f$  a viscosidade dinâmica do fluido frio. O parâmetro adimensional referente ao modelo matemático é obtido por:

$$\gamma = \frac{p}{\pi d_{e,b}} \quad (18)$$

O número de Prandtl do fluido frio é obtido por:

$$Pr_f = \frac{c_{p,f} \mu_f}{k_f} \quad (19)$$

sendo  $c_{p,f}$  o calor específico do fluido frio à pressão constante.

O coeficiente de transferência de calor por convecção do fluido quente pode ser obtido pela equação:

$$h_q = \frac{Nu_q k_q}{D_{hid}} \quad (20)$$

em que  $Nu_q$  refere-se ao número de Nusselt do fluido quente,  $k_q$  à sua condutividade térmica, e  $D_{hid}$  ao diâmetro hidráulico do casco.

O número de Nusselt no lado do fluido quente é calculado pela equação:

$$Nu_q = 19,64 Re_q^{0,513} \gamma^{0,938} Pr_q^{0,129} \quad (21)$$

sendo  $Re_q$  e  $Pr_q$  o número de Reynolds do escoamento e o número de Prandtl do fluido quente, respectivamente.

O número de Prandtl do fluido quente é fornecido por:

$$Pr_q = \frac{c_{p,q} \mu_q}{k_q} \quad (22)$$

sendo  $\mu_q$  a viscosidade dinâmica do fluido quente à pressão constante.

Para o escoamento do fluido quente, o número de Reynolds é calculado por:

$$Re_q = \frac{4 \dot{m}_q}{\pi D_{hid} \mu_q} \quad (23)$$

De acordo com Salimpour (2009), o diâmetro hidráulico do casco de um TCCTH é dado por:

$$D_{hid} = \frac{D_{i,c}^2 - \pi d_{e,b} d_{e,t}^2 \gamma^{-1}}{D_{i,c} + \pi d_{e,b} d_{e,t} \gamma^{-1}} \quad (24)$$

Uma vez determinado o valor de  $U_e$ , pode-se calcular o valor da taxa de transferência de calor, conforme a expressão:

$$q_{calc} = U_e A_e \Delta T_{ml} \quad (25)$$

em que  $A_e$  e  $\Delta T_{ml}$  representam a área superficial externa do tubo e a média logarítmica das diferenças de temperaturas, respectivamente. Para escoamento em sentido contracorrente,  $\Delta T_{ml}$  é dada por:

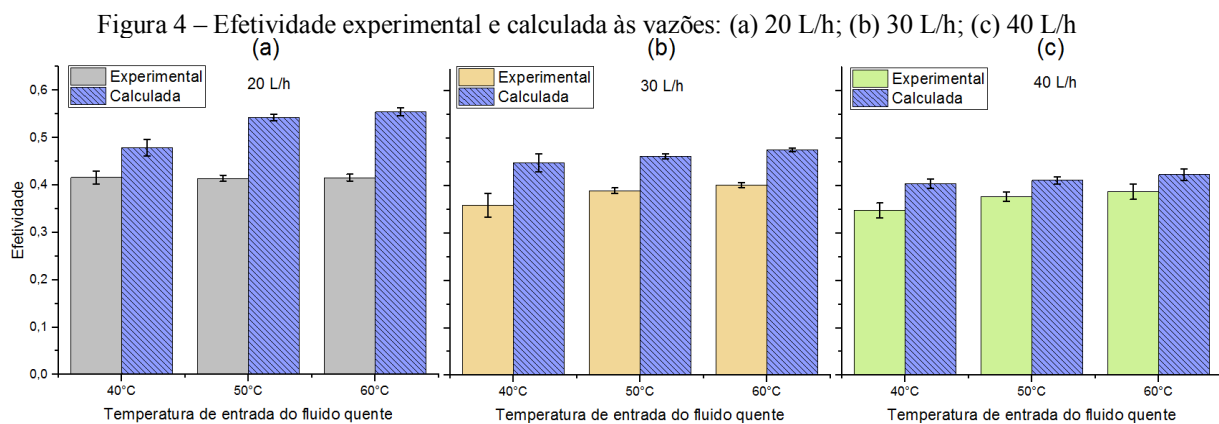
$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_{q,ent} - T_{f,sai}) - (T_{q,sai} - T_{f,ent})}{\ln[(T_{q,ent} - T_{f,sai}) / (T_{q,sai} - T_{f,ent})]} \quad (26)$$

Para se obter a efetividade calculada, substituiu-se  $q_{exp}$  por  $q_{calc}$  na Eq. 8.

## RESULTADOS E CONCLUSÕES

Verificou-se a ocorrência do regime semipermanente de transferência de calor entre os fluidos quente e frio, por meio da observação das temperaturas na tela do computador, para posteriormente iniciar-se a aquisição dos dados a cada minuto, selecionando-se a duração de 30 minutos na interface do sistema, totalizando 30 valores de cada uma das temperaturas ( $T_{q,ent}$ ,  $T_{q,sai}$ ,  $T_{f,ent}$  e  $T_{f,sai}$ ), sendo o teste interrompido automaticamente após 30 minutos de duração.

Foram determinadas as efetividades médias experimentais ( $\varepsilon_{exp}$ ) dos 30 valores obtidos em cada condição operacional, que são comparadas, na Fig. 4, às efetividades médias calculadas ( $\varepsilon_{calc}$ ) por meio do modelo matemático de Salimpour (2009).



A menor convergência entre  $\varepsilon_{exp}$  e  $\varepsilon_{calc}$  ocorreu à vazão ( $\dot{V}$ ) de 20 L/h e temperatura de entrada do fluido quente ( $T_{e,q}$ ) igual a 60°C, sendo  $\varepsilon_{calc}$  33,4% maior que  $\varepsilon_{exp}$ .



As maiores convergências foram obtidas à  $\dot{V} = 40$  L/h em duas temperaturas,  $T_{e,q} = 50^\circ\text{C}$  e  $T_{e,q} = 60^\circ\text{C}$ , com  $\varepsilon_{calc}$  apresentando valores 9,1% e 9,2% maiores respectivamente, em relação à  $\varepsilon_{exp}$ . Conclui-se que, para posteriores estudos com nanofluidos, estas condições operacionais se mostram mais adequadas para a utilização do modelo matemático mencionado.

Uma possível alternativa para melhorar a convergência dos resultados simulados e determinados experimentalmente, seria fazer uma adequação do diâmetro hidráulico no modelo original para a nova configuração geométrica do trocador.

## REFERÊNCIAS

ALI, M.; RAD, M. M.; NUHAIT, A.; ALMUZAIQER, R.; ALIMORADI, A.; TLILI, I. New equations for Nusselt number and friction factor of the annulus side of the conically coiled tubes in tube heat exchangers. **Applied Thermal Engineering**, v. 164, p. 1-13, 2020.

ALIABADI, M. K.; PAZDAR, S.; SARTIPZADEH, O. Experimental investigation of water based nanofluid containing copper nanoparticles across helical microtubes. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 70, p. 84-92, 2016.

ALIMORADI, A. Study of thermal effectiveness and its relation with NTU in shell and helically coiled tube heat exchangers. **Case Studies in Thermal Engineering**, v. 9, p. 100-107, 2017.

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentals of heat and mass transfer**, 8th Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

BHANVASE, B. A.; SAYANKAR, S. D.; KAPRE, A.; FULE, P. J.; SONAWANE, S. H. Experimental investigation on intensified convective heat transfer coefficient of water based PANI nanofluid in vertical helical coiled heat exchanger. **Applied Thermal Engineering**, v. 128, p. 134-140, 2018.

COSTA, R. C. **Protótipo de um recuperador de calor para resfriamento rápido de gases de incineração de resíduos perigosos**. Viçosa, 145 p., 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

ELSHAZLY, K. M.; SAKR, R. Y.; ALI, R. K.; SALEM, M. R. Effect of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /water nanofluid on the thermal performance of shell and coil heat exchanger with different coil torsions. **Heat Mass Transfer**, v. 53, p. 1893-1903, 2017.

ETGHANI, M. M.; BABOLI, S. A. H. Numerical investigation and optimization of heat transfer and exergy loss in shell and helical tube heat exchanger. **Applied Thermal Engineering**, v. 121, p. 294-301, 2017.

FERREIRA, T. P. A.; FOGAÇA, M. B.; LENART, V. M.; BEHAINNE, J. J. R.; GÓMEZ, S. L.; TURCHIELLO, R. F. Design and construction of a heat exchanger: use of nanofluids (gold nanoparticles in base fluid), In: 24<sup>th</sup> ABCM International Congress of Mechanical Engineering,

Curitiba. **Anais do 24<sup>th</sup> ABCM International Congress of Mechanical Engineering**. Curitiba: 2017, p. 1-9.

FOGAÇA, M. B.; DIAS, D. T.; GÓMEZ, S. L.; BEHAINNE, J. J. R.; TURCHIELLO, R. F. Effectiveness of a shell and helically coiled tube heat exchanger operated with gold nanofluids at low concentration: a multi-level factorial analysis. **Journal of Thermal Science and Engineering Applications**, v. 13, p. 1-10, 2021.

FOUDA, A.; NADA, S. A.; ELATTAR, H. F.; REFAEY, H. A.; MAHFOUZ, A. S. B. Thermal performance modelling of turbulent flow in multi tube in tube helically coiled heat exchangers. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 135, p. 621-638, 2018.

HAMDEH, N. H. A.; BANTAN, R. A. R.; TLILI, I. Analysis of the thermal and hydraulic performance of the sector-by-sector helically coiled tube heat exchangers as a new type of heat exchanger. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 150, p. 1-17, 2020.

LOKOVA, I. L.; KALINICHENKO, A. S.. Calculation of heat exchange on the surface of a flexible heat exchanger for use in mobile hospitals. Energetika. **Proceedings of Cis Higher Education Institutions and Power Engineering Associations**, v. 63, n. 1, p. 81- 88, 2020.

POURHOSEINI, S.H.; NAGHIZADEH, N.; HOSEINZADEH, H. Effect of silver-water nanofluid on heat transfer performance of a plate heat exchanger: an experimental and theoretical study. **Powder Technology**, v. 332, p. 279-286, 2018.

SALIMPOUR, M. R. Heat transfer coefficients of shell and coiled tube heat exchangers. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 35, p. 203-207, 2009.

SILVEIRA, E. A. **Análise da geração e uso de vapor e água quente em uma instalação hospitalar de grande porte**. Brasília, 101 p., 2013. Projeto de Graduação – Universidade de Brasília.

SOLANKI, A. K.; KUMAR, R. Condensation of R-134a inside dimpled helically coiled tube-in-shell type heat exchanger. **Applied Thermal Engineering**, v. 129, p. 535-548, 2018.

# CAPÍTULO 22

## COMPLEXOS DE COBRE COM POTENCIAL INIBIÇÃO DOS ALVOS CELULARES TOPOISOMERASES E PROTEASSOMA

DOI: 10.47402/ed.ep.c202157622966

[Wesley Vieira Ferreira](#), Doutorando em Química, Aluno do Programa de Pós-Graduação em Química, UFPel

[Tamara dos Santos Machado](#), Graduada em Química, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química, UFPel

[Lucielle Codeim Dresch](#), Doutoranda em Química, Aluna do Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS

[Adriana Castro Pinheiro](#), Doutora em Química, Professora do Programa de Pós-Graduação em Química, UFPel

### RESUMO

A busca de quimioterápicos preferencialmente seletivos para o tratamento do câncer é uma tendência na pesquisa para desenvolvimento de novos medicamentos. Complexos de cobre são uma opção atraente como metalofármacos anticâncer, com base no fato de que metais endógenos como o Cu, podem ser menos tóxicos para as células normais e, portanto, ocasionar uma diminuição dos efeitos colaterais comparados aos quimioterápicos em uso clínico. Esses compostos podem apresentar mecanismo de ação diferente dos medicamentos clássicos de Pt e, como tal, também potencialmente evitar a quimiorresistência adquirida aos medicamentos atualmente disponíveis. Os mecanismos homeostáticos de cobre, em células cancerosas, são adaptados para adquirir resistência aos medicamentos convencionais à base de platina e certos complexos de coordenação de cobre podem ressensibilizar as células tumorais a esses medicamentos. O mecanismo atual dos compostos contendo cobre como centro metálico ainda não é bem compreendido, mas devido à sua capacidade de participar em reações redox, complexos de cobre são capazes de produzir grandes quantidades de espécies reativas de oxigênio através de uma reação Fenton-like para danificar o DNA e proteínas. Ainda, a atividade anticâncer desses complexos é descrita envolver interações ou intercalações com DNA, inibição de proteassoma, inibição de topoisomerasas, paraptose e apoptose. Na presente revisão apresentamos estudos recentes do potencial apresentado por compostos de coordenação de cobre na inibição dos alvos celulares topoisomerasas e proteassoma.

**PALAVRAS-CHAVE:** Complexos De Cobre, Câncer, Proteassoma, Topoisomerase, DNA.

### INTRODUÇÃO

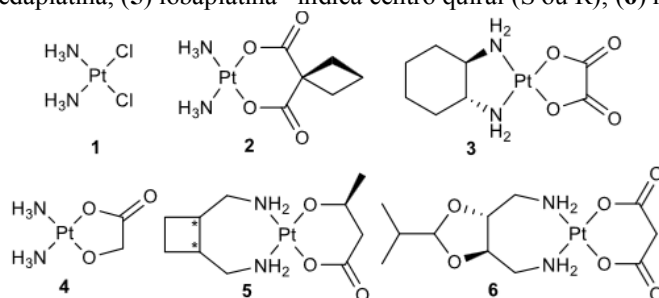
O câncer é um problema de saúde pública com impacto muito alto na sociedade moderna, sendo a segunda causa de morte por doenças no mundo (ROTH et al., 2018). A estimativa, em nível mundial, de 2018 a 2040, de todos os tipos de câncer, em ambos os sexos, de todas as idades é de um aumento de 63,4% (FERLAY, 2021).

A quimioterapia é um tratamento sistêmico, frequentemente empregada para tratar diferentes tipos de cânceres (WANG et al., 2019), sendo muitas vezes empregada como uma

abordagem complementar à cirurgia ou radioterapia. Os quimioterápicos funcionam sozinhos ou em regimes de combinação, eliminando ou verificando a proliferação indesejada de células cancerosas.

Os medicamentos à base de platina dominam os regimes de tratamento do câncer, com mais de 50% de todas as terapias anticâncer baseadas em platina (JOHNSTONE et al., 2016; WANG et al., 2005; DEO et al., 2018) (**Figura 1**).

**Figura 1:** Estrutura química das Metalodrogas de platina aprovadas. (1) cisplatina, (2) carboplatina, (3) oxaliplatina, (4) nedaplatina, (5) lobaplatina\* indica centro quiral (S ou R), (6) heptaplatina




Fonte: CAI et. al, 2018

A citotoxicidade dos compostos de Pt é atribuída à sua capacidade de se ligar irreversivelmente às nucleobases do DNA induzindo a apoptose celular. Uma das limitações no uso clínico de medicamentos de Pt é devido aos efeitos colaterais tóxicos, que limitam a dose, e podem impactar negativamente na adesão do paciente e na resistência adquirida ou intrínseca aos medicamentos (JOHNSTONE et al., 2016; HAMBLEY, 2007). Esses compostos agem interferindo com outras funções bioquímicas celulares vitais, por atuarem indistintamente no tumor e tecidos normais de proliferação rápida, o que obriga a interrupção periódica do tratamento para a recuperação do paciente. Os medicamentos à base de platina, incluem fortes efeitos colaterais, tais como ototoxicidade, nefrotoxicidade e náuseas (TRUDU et al., 2015).

Nas últimas décadas, complexos metálicos para o tratamento do câncer foram amplamente estudados, resultando no reconhecimento do potencial de complexos metálicos como agentes anticâncer promissores (NDAGI et al., 2017; JUNGWIRTH, 2011; MCGIVERN et al., 2018), sendo que três complexos de Ru (JAKUPEC et al., 2015; BERGAMO et al. 2012, 2013) e dois complexos de Cu avançaram para ensaios clínicos (GALINDO-MURILLO et al., 2015; MAHENDIRAN et al., 2018; TABTI et al., 2017).

O cobre é um micronutriente essencial envolvido nos processos vitais fundamentais que são conservados ao longo de todas as formas de vida. Em comparação com fármacos à base de platina, complexos de cobre são considerados promissores agentes anticâncer, podendo apresentar toxicidade reduzida para células normais e ainda contornar potencialmente a



quimiorresistência associada ao tratamento recorrente de platina (LI et al., 2018; PETRUZZELLI et al., 2019; LI, 2020). Ainda, muitos estudos têm mostrado que complexos de Cu(II) podem ser potenciais fármacos antitumorais devido às suas melhores bioatividades e segurança do que medicamentos contendo o centro metálico platina (MCGIVERN et al., 2018).


A constatação de que o cobre serve como um fator limitante para vários aspectos da progressão do tumor, incluindo crescimento, angiogênese e metástase, levou ao desenvolvimento de quelantes específicos de cobre como terapias para inibir esses processos (LI, 2020). Outra abordagem terapêutica utiliza ionóforos específicos que entregam cobre às células para aumentar os níveis de cobre intracelular (LI et al., 2018; LI, 2020; DENOYER et al., 2015). Também sob investigação está o uso de complexos de coordenação de cobre para substituir ou complementar complexos de platina atualmente empregados em quimioterapias convencionais. Compostos de coordenação de Cu podem funcionar como um quimiossensibilizador quando usado em combinação com drogas de platina (DENOYER et al., 2015).

O DNA é o principal alvo para a maioria dos agentes anticâncer baseados em metais. Metalofármacos são conhecidos por se ligarem ao DNA por interações covalente e não covalente, por intercalação, interação eletrostática ou ligação a superfície do sulco (AFSAN. et al., 2020).

O mecanismo atual dos compostos de coordenação contendo cobre como centro metálico ainda não é bem compreendido, mas devido à sua capacidade de participar em reações redox, complexos de cobre são capazes de produzir grandes quantidades de espécies reativas de oxigênio através de uma reação Fenton-like para danificar o DNA e proteínas (SANTINI et al., 2014).

Afsan e colaboradores investigaram a capacidade de clivagem do DNA por novos complexos à base de Cu(II) contendo ligantes derivados de Bases de Schiff com N,O-doadores e geometria quadrática. A eficiência da clivagem ao DNA por complexos metálicos depende geralmente de ativadores, os quais são utilizados para iniciar a reação. O complexo de Cu(II) estudado na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, clivou significativamente o DNA, enfatizando o importante papel do peróxido na degradação do DNA pela via de clivagem oxidativa (AFSAN et al., 2020).

A condensação de DNA é tão importante na natureza quanto na medicina (HOU et al., 2009). A terapia gênica requer compactação para a entrega de DNA nas células a serem transfectadas, e assim os fenômenos de condensação também foram observados desempenhar



um papel para terapia antitumoral. Agentes de condensação de DNA dependem de interações eletrostáticas entre espécies catiônicas e a estrutura do DNA carregada negativamente. Assim, Hormann e colaboradores estudaram múltiplos complexos de Cu(II) contendo intercalador antraquinona (AQ) como condensadores de DNA e inibidores de síntese de DNA/RNA (HORMANN et al., 2018).

Dos cinco complexos de Cu(II) sintetizados por Hormann, todos apresentaram inibição eficiente da síntese de DNA/RNA e alta citotoxicidade quando comparados aos ligantes não complexados, e os correspondentes complexos de Zn(II). Dois desses complexos denominados Cu(II)L4 e Cu(II)L5, a bissintercalação (é a inserção de dois cromóforos unidos por um ligante de comprimento apropriado) foi identificada, e ainda cumprem os requisitos como inibidores de transcrição discutidos como agentes anticâncer (pois possuem afinidade de ligação moderada, grupos volumosos no sulco menor e inibição da polimerase). A toxicidade seletiva é concebível para tais bissintercaladores devido à discriminação de sequências de DNA (HORMANN et al., 2018).

Estudos recentes têm procurado desenvolver complexos metálicos que inibem interações proteína-proteína ou enzimas (CHANG et al., 2014). E os complexos de cobre compõem uma classe de agentes antitumorais promissores. Esses compostos podem ter como alvo celulares uma variedade de proteínas, como Topoisomerasas I e II (MOLINARO et al., 2020), proteassoma (GUPTE et al., 2009), NPL4 (SKROTT et al., 2017) e Mcl1 (XING et al., 2020; KHAN et al., 2020) importantes na quimioterapia do câncer.

Neste artigo de revisão apresentamos ao leitor estudos recentes do potencial de compostos de coordenação de cobre na inibição dos alvos celulares topoisomerasas e proteassoma.

## **TOPOISOMERASES COMO ALVO CELULAR**

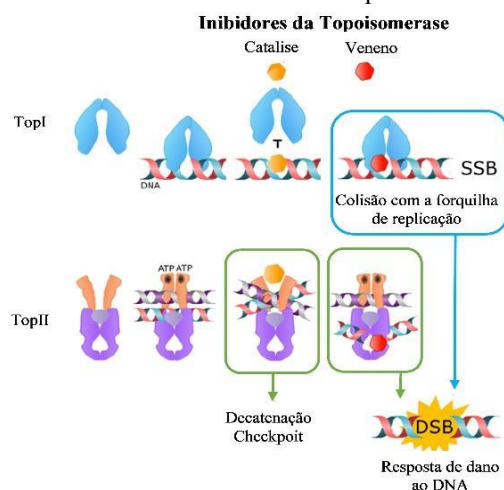
As topoisomerasas foram descobertas em 1971 (WANG, 1971), e, desde então, vem sendo estudadas como alvos moleculares no combate ao câncer devido às suas funções essenciais na replicação e transcrição do DNA (LIU et al., 2020). Atualmente, já se sabe que o genoma humano é capaz de codificar, dependendo da clivagem de uma ou duas fitas, seis topoisomerasas diferentes (tipo I e tipo II $\alpha$  e II $\beta$ ) que regulam o desdobramento, contorção e enrolamento do DNA (FORTERRE et al., 2007).

A clivagem das ligações fosfodiéster ocorre pelo resíduo de tirosina (Tyr723) da enzima que se liga ao fosfato do DNA por um ataque nucleofílico (transesterificação) formando um



intermediário DNA–enzima (CERAMELLA et al., 2020). Após a modificação do DNA a ligação covalente é quebrada mais rapidamente do que a clivagem, e as fitas de DNA são religadas novamente. A velocidade com que ocorre a quebra da ligação covalente em uma das fitas de DNA clivada pela topoisomerase I (TopI), pode ser interrompida por inibidores da TopI resultando na interrupção do ciclo celular e morte por apoptose (AFSAN et al., 2020). O mecanismo de inibição das topoisomerases do tipo I e do tipo II pode ser visualizado na **Figura 2**.

**Figura 2:** Mecanismos moleculares dos complexos de Cu(II) inibidor da topoisomerase



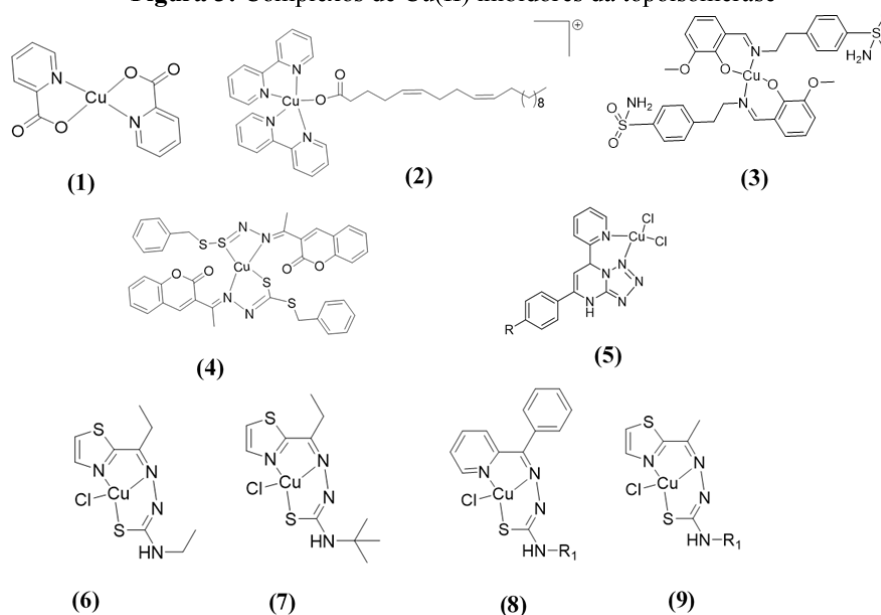
**Fonte:** Adaptado de MOLINARO et al., 2020

A topoisomerase II (TopII) se liga em ambas as fitas do DNA clivado pelas ligações fosfodiéster, e atua resolvendo problemas com o superenrolamento positivo e negativo e decatenação das moléculas de DNA emaranhadas (SANDHAUS et al., 2016). A interrupção da atividade da enzima, essencial para manutenção celular, geralmente é cessada por inibidores catalíticos, que interagem próximos ao domínio ATPase inibindo a clivagem (KECK et al., 2019). Em contraste, os venenos interfaciais TopII impedem a religação de DNA clivado levando a quebra na fita do DNA (CERAMELLA et al., 2020).

Os inibidores TopI e TopII são alvos da quimioterapia do câncer, e, de fato, devido às funções vitais das topoisomerases para as células, as moléculas que inibem a atividade das topoisomerases causam danos ao DNA e apoptose celular (AFSAN et al., 2020; CERAMELLA et al., 2020; LIU et al., 2020; MOLINARO et al., 2020). Como é o caso das antraciclinas e derivados do carbazol, que possuem a capacidade de bloquear as funções da topoisomerase humana (hTopo) e intercalam-se também, no DNA, provocando citotoxicidade elevada (CERAMELLA et al., 2020; MOLINARO et al., 2020).

Neste cenário, diferentes complexos de metais de transição foram considerados bons inibidores de hTopo (GAŁCZYŃSKA et al., 2020), destacando-se os complexos de Cu(II), na qual diferentes estratégias são esquematizadas para projetar e desenvolver os melhores agentes inibitórios, menos tóxicos, com base nas propriedades dos ligantes, que interagem com o DNA por interação direta, por intercalação ou clivagem, reforçada pela produção de espécies reativas de oxigênio (ROS, em inglês) (AFSAN et al., 2020; PARVEEN et al., 2020). Na presente seção, destacamos estudos mais recentes em relação ao desenvolvimento de complexos Cu(II) como inibidores de hTopo I e II (**Figura 3**).

**Figura 3:** Complexos de Cu(II) inibidores da topoisomerase



**Fonte:** (1) PARVEEN et al., 2020; (2) DZHEMILEVA et al., 2019; (3) AFSAN et al., 2020; (4) FOO et al., 2019; (5) HALEEL et al., 2018; (6) e (7) C. LISIC et al., 2018; (8) MORRIS et al., 2019; (9) KECK et al., 2019

Em 2020, Parveen et al. descreveram o potencial terapêutico de um novo complexo de Cu(II) derivado de ácido picolínico (1) (**Figura 3**). E verificaram que o modo de ligação do complexo ao DNA ocorre no sulco menor, alvo de moléculas pequenas. Além disso, a planaridade dos ligantes doadores N, O e a geometria quadrado planar do complexo foram cruciais para interação do composto com o DNA impedindo a aproximação da TopI, e consequentemente apoptose celular com capacidade inibitória em concentração de 15  $\mu$ M. A atividade antimicrobiana do complexo foi testada contra *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis* e *C. albicans* mostrando-se bons resultados principalmente contra *E. coli*. (PARVEEN et al., 2020)

Em 2019, Dzhemileva et al. relataram o complexo (bipy)<sub>2</sub>Cu(5,9-eicd) que se apresentou com geometria pirâmide de base quadrada (2) (**Figura 3**). Os estudos mostraram


alta atividade antitumoral para as linhagens celulares de leucemia K562, HL60, Jurkat e U937, ovário A2780cis, A2780, e células de câncer renal Hek293, com valores de IC<sub>50</sub> na faixa de 0,05-0,22 μM. Sugerindo apoptose após interrupção do ciclo celular na fase S e inibição eficiente da TopI (DZHEMILEVA et al., 2019).

Ainda em 2020, Afsan et al. relataram à síntese e caracterização de dois novos complexos Cu(II) contendo ligantes base de Schiff, com átomos doadores N,O. Os novos complexos apresentaram geometria quadrática. O complexo derivado de (*E*)-4-(2-((2-hidroxi-3-metoxibenzilideno)amino)etil)benzenossulfonamida (**3**) (**Figura 3**), apresenta clivagem eficiente do DNA mediada pela via oxidativa e efeitos inibitórios total da TopI em concentração de 25 μM devido à interação do complexo no sulco menor do DNA (AFSAN et al., 2020).

Em 2019, Foo et al. relataram o complexo Cu(SBCM)<sub>2</sub> quadrado planar (**4**) (**Figura 3**), derivado de *S*-benzilditiocarbazato e 3-acetilcumarina. Assim, foi verificado que o complexo induz a parada do ciclo celular e apoptose de células de câncer de mama MCF-7 e da caspase-3 através da ativação de p53. Ainda foi verificado a interação do complexo com o sulco maior e menor do DNA, e dessa forma inibição da TopI, e conseqüentemente apoptose celular. Também foi verificado um alto potencial redox sugerindo que o Cu(II) foi reduzido a Cu(I) devido à produção de ROS intracelular induzindo à morte celular por estresse oxidativo (FOO et al., 2019).

Em 2018, foi relatado por Haleel et al. um complexo de Cu(II) quadrático N,N doador a base de tetrazolo[1,5-*a*]pirimidina (**5**) (**Figura 3**), com modo de ligação ao sulco do CT-DNA. O estudo relata inibição da TopI devido à forte interação do receptor de quinase dependente de ciclina com complexos de Cu(II). O complexo exibiu clivagem eficiente de DNA plasmídeo, e os autores indicaram que o mecanismo de morte celular é por apoptose, e necessita de maiores investigações (HALEEL et al., 2018).

Em 2018, Lisic et al. relataram à síntese e caracterização de dois novos complexos de Cu(II) quadráticos N,N,S doador derivados de tiossemicarbazona, 2-propioniltiazol etiltiossemicarbazona (**6**) (**Figura 3**) e 2-propioniltiazol terc-butiltiossemicarbazona (**7**) (**Figura 3**). O complexo (**6**) foi mais eficaz na inibição de TopIIα com atividade em 2 μM, provavelmente devido ao menor impedimento estérico em decorrência do tamanho. Em contraste, o complexo (**7**) foi mais eficiente na inibição das linhagens celulares de câncer de mama (MCF-7) em baixas concentrações de 0,093-0,333 μM, provavelmente devido à lipofilicidade do grupo *terc*-butil facilitando a entrada do complexo na célula (LISIC et al., 2018).



Em 2019, outros complexos quadráticos derivados de tiossemicarbazona (TSC) (8) e (9) (**Figura 3**), foram relatados com o intuito de verificar quais os elementos inibitórios da TopII $\alpha$ . Os dados sugerem que os complexos Cu(II)-TSC induziram níveis elevados de clivagem do DNA. O estudo ainda revelou, que a modificação da cadeia lateral do nitrogênio terminal com substituições de metil, etil e *terc*-butil tornam os complexos mais eficazes do que aqueles com grupos benzil e fenil. Também foi verificado, que a inibição da TopoII $\alpha$  ocorre por interação com os resíduos de bolso de ligação (MORRIS et al., 2019). Estes complexos também foram estudados em relação à inibição da TopoII $\beta$ , e foi constatado que a inibição ocorre de forma semelhante contra ambas as enzimas (KECK et al., 2019).

Nossa abordagem da literatura revela um maior número de estudos de complexos de Cu(II) atuando como inibidores da TopI em comparação aos estudos de complexos de Cu(II) inibidores TopoII $\alpha$  e TopoII $\beta$ , possivelmente por apresentar menores efeitos citotóxicos (LIU et al., 2020). Outros complexos de cobre inibidores das topoisomerases derivados de oxindolimina, hidrazona com trifenilfosfônio, fenantrolina, piperazina, entre outros, foram relatados anteriormente, e podem ser consultados nos trabalhos de Caramella et al. 2020 e Molinaro et al. 2020.

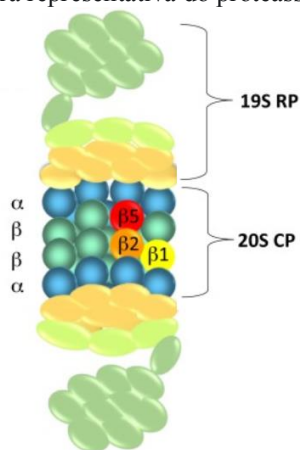
## PROTEASSOMA COMO ALVO CELULAR

Proteassoma é uma protease dependente de ATP formada por um complexo multienzimático que está presente no núcleo e no citoplasma de todas as células eucarióticas. Sua principal função celular está associada a degradação de proteínas danificadas ou com erro de síntese, identificadas pela ubiquitina, regulando a progressão do ciclo celular, evitando danos oxidativos e mutações. O Sistema Ubiquitina-Proteassoma (26S) é uma importante ferramenta celular para que essas proteínas com defeito sejam ligadas, através de ligação covalente, a cadeias de poliubiquitina para serem posteriormente degradadas pelas proteases no interior do proteassoma (NABAVI et al., 2018; KISH-TRIER et al., 2013).

Morfologicamente o proteassoma 26S organiza-se na forma de um barril, composto por uma protease central 20S (CP) e por duas partículas regulatórias/de reconhecimento 19S (RP) nas extremidades (**Figura 4**). Consiste em 28 subunidades individuais diferentes, dispostas em quatro anéis empilhados: dois anéis  $\alpha$  não catalíticos externos a dois anéis  $\beta$  catalíticos, cada um desses anéis compostos por 7 subunidades. Os dois anéis externos contêm subunidades do tipo  $\alpha$  cuja função é manter uma “porta” através da qual as proteínas entram no sítio catalítico central. As subunidades  $\beta$  formam os dois anéis internos. Até então é

relatado na literatura três subunidades  $\beta$  ( $\beta 1$ ,  $\beta 2$  e  $\beta 5$ ) como cataliticamente ativas, responsáveis pelas funções de hidrólise do tipo caspase (ou peptidilglutamil-peptídeo - CL), tripsina (TL) e do tipo quimotripsina (CT-L), respectivamente (KISH-TRIER et al., 2013) (MYEKU et al., 2018).

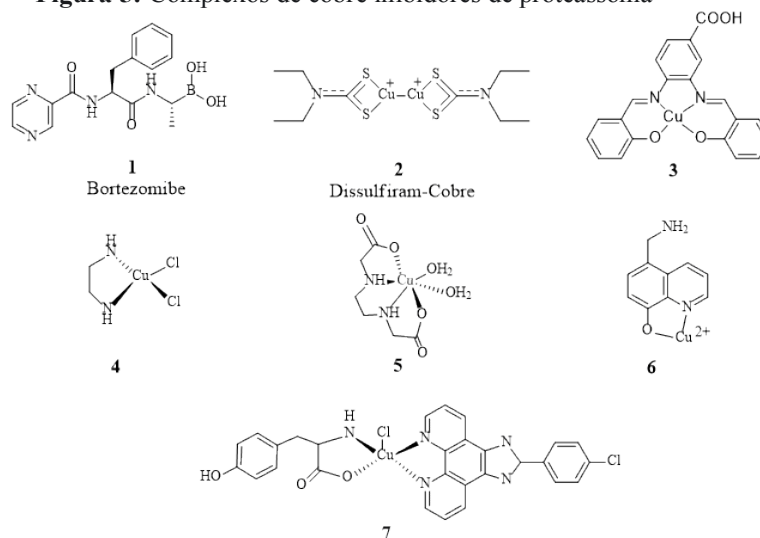
**Figura 4:** Estrutura representativa do proteassoma 26S



**Fonte:** Adaptado de MYEKU et al., 2018

Através de estudos demonstrando uma maior dependência da via ubiquitina-proteassoma em diferentes células cancerosas (côlon, próstata e leucemia) quando comparadas a células normais e, sabendo-se que a inibição da atividade do proteassoma está associada à indução de apoptose celular em células cancerosas, a via ubiquitina-proteassoma passa a ser considerada um importante alvo de pesquisa em terapias antineoplásicas (LI et al., 2000; MYEKU et al., 2018). Em 2003, o FDA (*Food and Drug Administration*) aprovou o primeiro medicamento anticâncer inibidor de proteassoma para o tratamento de mieloma e linfoma, o Bortezomibe (**1**, **Figura 5**), um composto orgânico derivado dipeptídico de ácido borônico, capaz de induzir apoptose celular. Mesmo demonstrando efeito nos testes clínicos, o medicamento apresenta efeitos colaterais graves e resistência, além de ser comprovadamente ineficaz para tumores sólidos (PARAMORE et al., 2003).

**Figura 5:** Complexos de cobre inibidores de proteassoma




**Fonte:** (1) PARAMORE et al, 2003; (2) CHEN et al., 2006; (3) ZHOU et al,2016; (4) e (5) CHAN et al, 2016; (6) OLIVERI et al, 2017; (7) Li et al., 2019

Em 2006, Chen e colaboradores publicaram um dos primeiros estudos mais citados de inibição do proteassoma por complexos de cobre, onde utilizaram o Dissulfiram-Cobre (DSF-Cu) (2, **Figura 5**), um complexo bimetalico de Cu(II) contendo um ligante dietilditiocarbamato para cada átomo de cobre. O complexo já era aprovado pelo FDA para o tratamento do alcoolismo e através deste estudo foi possível demonstrar sua capacidade de induzir apoptose em células cancerosas por meio da inibição da atividade do proteassoma, atingindo um valor de IC<sub>50</sub> de 7,5 µM. Quando o ligante foi utilizado puro, mesmo em concentrações maiores que 20 µM, exibiu baixa atividade de inibição. A desvantagem, entretanto, é que o complexo DSF-Cu é pouco solúvel em fluidos biológicos, instável nas condições normais de pressão e temperatura (CHEN et al., 2006).

Estudos sobre a função das subunidades do proteassoma 20S revelaram que não somente a inibição da subunidade β5 dos anéis beta desempenha um papel terapêutico significativo, mas também a co-inibição das subunidades β1 ou β2 do proteassoma é importante em algumas linhagens celulares tumorais (MIRABELLA et al., 2011; SCREEN et al., 2010; GALLASTEGUI et al., 2012). Com o objetivo de explorar o efeito da inibição das subunidades do proteassoma 20S (parte central ativa) Zhou et al., em 2016, sintetizaram e caracterizaram diversos complexos de cobre utilizando base de Schiff como ligante, que exibiram seletividade a subunidade β2 do anel beta do proteassoma 20S. Os ligantes tetradentados do tipo N,N,O,O coordenam o Cu(II) de forma centrada em uma estrutura planar. O Autodock 4.2 foi utilizado






para prever o modo de ligação do complexo **3** (**Figura 5**) com as subunidades  $\beta$  do proteassoma, evidenciando a formação de ligações de hidrogênio entre o complexo e o alvo na subunidade  $\beta 2$ . Até então a essa subunidade não havia demonstrado atividade inibitória satisfatória. Os autores destacam os baixos valores de  $IC_{50}$  ( $IC_{50}$  de 0,87-0,91  $\mu M$ ), observado para o complexo **3** frente a inibição da subunidade  $\beta 2$  do proteassoma induzindo a apoptose celular (ZHOU et al., 2016).

Ainda em 2016, Chan et al., dispenderam esforços para avaliar o efeito de complexos de Cu(II) derivados de etilenodiamina nos três sítios proteoliticamente ativos da porção 20S do proteassoma de camundongo. Os complexos de Cu(II) **4** e **5** (**Figura 5**) exibiram valores  $IC_{50}$  promissores para os três sítios ativos do proteassoma. Os testes realizados com o complexo **4**, que apresenta geometria tetraédrica com uma molécula de etilenodiamina atuando como ligante bidentado e dois cloretos que completam a esfera de coordenação do cobre, apresentaram as maiores inibições com valores de  $IC_{50}$  que variaram entre 2,2 e 9  $\mu M$  de acordo com cada subunidade avaliada ( $\beta 1$ ,  $\beta 2$  e  $\beta 5$ ). Os resultados observados sugerem que para os compostos estudados, a interação eletrostática desempenha um papel significativo, em comparação com ligações não covalente, para a inibição do proteassoma, uma vez que o complexo **4** dissocia-se para formar espécies catiônicas de Cu(II) ao liberar os ligantes cloretos, exibindo melhor desempenho de inibição que o composto **5**, que produz espécies de Cu(II) neutras em solução aquosa (CHAN et al., 2016).

Em 2017, Oliveri et al., investigaram a atividade biológica de cinco derivados de cloro- e amino-8-hidroxiquinolinas (cloro-8-HQ e amino-8-HQ) e de seus respectivos complexos com Cu(II) usando células cancerosas de ovário humano (A2780) e de pulmão (A549). Os sistemas investigados inibem a atividade semelhante à quimiotripsina do proteassoma e induzem a inibição do crescimento, levando a apoptose. As 8-hidroxiquinolinas (8-HQ) são ligantes bidentados que se coordenam ao cobre através dos átomos de nitrogênio e oxigênio e, quando coordenadas ao cobre, apresentam aumento da atividade antiproliferativa. O complexo iônico **6** (**Figura 5**) exibiu um valor de  $IC_{50}$  de 0,092-0,102  $\mu M$  frente a linhagem celular A2780, enquanto o ligante não coordenado, exibiu um  $IC_{50}$  de 1,59-2,67  $\mu M$  para a mesma linhagem de células cancerosas. Este estudo sugere o grande potencial das aminos- e cloro-8-hidroxiquinolinas como agentes anticâncer, que se demonstraram capazes de vencer a resistência ao Bortezomibe (OLIVERI et al., 2017).

Em 2019, Li et al., sintetizaram e caracterizaram um complexo ternário de Cu(II), **7** (**Figura 5**). Análise de cristalografia de raios-X indica que o átomo de Cu é penta coordenado



em uma geometria piramidal quadrada. A citotoxicidade do complexo foi avaliada em oito linhagens de células cancerígenas humanas: MDA-MB-231, CAL-51, K562, HeLa, SGC-7901, A549, MCF-7 e SMMC-7721. A melhor atividade anticâncer foi obtida com as linhagens celulares de câncer de mama triplo-negativo CAL-1 e MDA-MB-231, com valores de IC<sub>50</sub> na faixa de 0,035-0,10 µM, demonstrando ser mais efetivo que a carboplatina para as células utilizadas. O complexo inibe, com atividade semelhante à quimiotripsina proteassomal, e estudos de docking evidenciaram a sua interação com o proteassoma 20S. Além disso, foi observado que o complexo causa acúmulo de proteínas ubiquitinadas, induzindo a apoptose e inibindo a proliferação celular, indicando seu grande potencial como uma nova terapia para o câncer de mama triplo-negativo (Li et al., 2019).

Como podemos observar, ligantes contendo átomos de nitrogênio e oxigênio são mais comumente relatados na literatura para complexos de cobre com potencial de inibição do proteassoma, possíveis candidatos para tratamentos anticâncer. Complexos com outros metais para inibição proteassomal também são descritos na literatura e podem ser pesquisados no trabalho de SHAGUFTA, 2020.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Atualmente, ainda seguimos na busca de terapias contra o câncer que não estejam associadas a efeitos colaterais adversos e problemas de resistência. A demanda atual é descobrir novos alvos e terapias com melhor eficácia e menor toxicidade. As topoisomerases estão envolvidas em muitos processos celulares importantes que influenciam a replicação do DNA, transcrição, recombinação, integração e segregação cromossômica. Muitos estudos atuais têm demonstrado que as topoisomerases são alvos importantes na quimioterapia do câncer. A descoberta que o funcionamento das células cancerosas depende mais das funções realizadas pelo proteassoma, em comparação com as células saudáveis, condiz com o direcionamento deste alvo como uma estratégia mais específica de tratamento do câncer.

Compostos de coordenação de Cu podem desempenhar papéis importantes na terapia antitumoral e estão sendo considerados promissores na minimização de efeitos colaterais. Estruturalmente complexos de Cu(II), que exibem atividade citotóxica incluem uma variedade de moléculas aromáticas como ligantes, coordenam-se ao centro metálico em sua maioria por átomos doadores de N, S e O. Entre os diferentes compostos de coordenação de cobre, houve uma miríade de atividades anticâncer atribuídas, incluindo à inibição de proteassoma, produção de espécies reativas, interações de DNA, inibição de topoisomerase, paraptose e apoptose.

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão de compostos de coordenação de Cu com potenciais atividades de inibição dos alvos celulares topoisomerases e proteassoma.

## REFERÊNCIAS

AFSAN, Z. et al. Structure elucidation {spectroscopic, single crystal X-ray diffraction and computational DFT studies} of new tailored benzenesulfonamide derived Schiff base copper(II) intercalating complexes: Comprehensive biological profile {DNA binding, pBR322 DNA cleavage}. **Bioorganic Chemistry**, v. 94, p. 103427, 2020.

BERGAMO, A. et al. Approaching tumour therapy beyond platinum drugs: status of the art and perspectives of ruthenium drug candidates. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 106, p. 90-99, 2012.

BERGAMO, A. et al. Ruthenium anticancer compounds: myths and realities of the emerging metal-based drugs. **Dalton Transactions**, v. 40, 7817-7823, 2011.

CAI, L. et al. Anticancer platinum-based complexes with non-classical structures. **Applied Organometal**, v. 32, p. 4228, 2018.

CERAMELLA, J. et al. From coins to cancer therapy: Gold, silver and copper complexes targeting human topoisomerases. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 30, p. 126905, 2020.

CHAN, C. W. et al. Structural characterization, ROS-inductive and proteasome inhibitory properties of ternary and binary copper(II) complexes of N<sub>2</sub>- and N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 450, p. 202-210, 2016.

CHANG, C. J. et al. Molecular medicine and neurodegenerative diseases. **Chemistry Society Reviews**, v. 43, p. 6668-6671, 2014.

CHEN, D. et al. Disulfiram, a clinically used antialcoholism drug and copper-binding agent, induces apoptotic cell death in breast cancer cultures and xenografts via inhibition of the proteasome activity. **Cancer Research**, v. 66, p. 10425-10433, 2006.

DENOYER, D. et al. Targeting copper in cancer therapy: 'Copper That Cancer'. **Metallomics**, v. 11, p. 1459-1476, 2015.

DEO, K. M. et al. Platinum coordination compounds with potent anticancer activity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 375, p. 148-163, 2018.

DZHEMILEVA, L. U. et al. Synthesis of New Cu Complex Based on Natural 5 Z,9 Z-Eicosadienoic Acid: Effective Topoisomerase I Inhibitor and Cytotoxin against the Cisplatin-Resistant Cell Line. **ACS Omega**, v. 4, p. 17581-17587, 2019.

FERLAY, J et al. Global Cancer Observatory: **Cancer Tomorrow**. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. Disponível a partir de: <https://gco.iarc.fr/tomorrow>, acesso [20, 03, 2021].

FOO, J. B. et al. Induction of cell cycle arrest and apoptosis by copper complex  $\text{Cu}(\text{SBCM})_2$  towards oestrogen-receptor positive MCF-7 breast cancer cells. **RSC Advances**, v. 9, p. 18359-18370, 2019.

FORTERRE, P. et al. Origin and evolution of DNA topoisomerases. **Biochimie**, v. 89, p. 427-446, 2007.

GALCZYŃSKA, K. et al. Antitumor activity of Pt(II), Ru(III) and Cu(II) complexes. **Molecules**, v. 25, p. 1-14, 2020.

GALINDO-MURILLO, R. et al. Intercalation processes of copper complexes in DNA. **Nucleic Acids Research**, v. 43, p. 5364-5376, 2015.

GALLASTEGUI, N. et al. Hydroxyureas as noncovalent proteasome inhibitors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p. 247-249, 2012.

GUPTE, A. et al. Elevated copper and oxidative stress in cancer cells as a target for cancer treatment. **Cancer Treatment Reviews**, n. 35, p. 32-46, 2009.

HALEEL, A. K. et al. Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine-based metal(II) complexes as therapeutic agents: DNA interaction, targeting topoisomerase I and cyclin-dependent kinase studies. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 48, p. 569-582, 2018.

HAMBLEY, T. W. Chemistry. Metal-based therapeutics. **Science**, v. 318, p. 1392-1393, 2007.

HORMANN, J. et al. Multiply intercalator-substituted Cu(II) cyclen complexes as DNA condensers and DNA/RNA synthesis inhibitors. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 5004-5012, 2018.

HOU, X.-M. et al. Cisplatin Induces Loop Structures and Condensation of Single DNA Molecules. **Nucleic Acids Research**, v. 37, p. 1400-1410, 2009.

JAKUPEC, M. A., et al. Improved reaction conditions for the synthesis of new NKP-1339 derivatives and preliminary investigations on their anticancer potential. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 659-668, 2015.

JOHNSTONE, T. C. et al. The Next Generation of Platinum Drugs: Targeted Pt(II) Agents, Nanoparticle Delivery, and Pt(IV) Prodrugs. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 3436-3486, 2016.

JUNGWIRTH, U. et al. [Anticancer Activity of Metal Complexes: Involvement of Redox Processes](#). **Antioxidants & Redox Signaling**, v. 15, p. 1085-1127, 2011.

KECK, J. M. et al. Clarifying the Mechanism of Copper(II)  $\alpha$ -(N)-Heterocyclic Thiosemicarbazone Complexes on DNA Topoisomerase II $\alpha$  and II $\beta$ . **Chemical Research in Toxicology**, v. 32, p. 2135-2143, 2019.

KHAN, R. A. et al.  $\beta$ -Carboline copper complex as a potential mitochondrial-targeted anticancer chemotherapeutic agent: Favorable attenuation of human breast cancer MCF-7 cells via apoptosis. **Saudi Journal Biological Sciences**, v. 27, p. 2164-2173, 2020.

KISH-TRIER, E. et al. Structural biology of the proteasome. **Annual Reviews of Biophysics**, v. 42, p. 29-49, 2013.

LI, B. et al. Bax degradation by the ubiquitin/proteasome-dependent pathway: involvement in tumor survival and progression. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 97, p. 3850-3855, 2000.

LI, D. et al. Studies of proteasome inhibition and apoptosis induction in triple-negative breast cancer cells by novel amino acid-polypyridine-copper complex. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 33, p. 5120, 2019.

LI, Y. Copper homeostasis: Emerging target for cancer treatment. **IUBMB Life**, v.72, p. 1900-1908, 2020.

LI, Y. Q. et al. Copper efflux transporters ATP7A and ATP7B: Novel biomarkers for platinum drug resistance and targets for therapy. **IUBMB Life**, v. 70, p. 183-191, 2018.

LISIC, C. E. et al. Cu(II) Propionyl-Thiazole Thiosemicarbazone Complexes: Crystal Structure, Inhibition of Human Topoisomerase II $\alpha$ , and Activity against Breast Cancer Cells. **Open Journal of Medicinal Chemistry**, v. 08, p. 30-46, 2018.

LIU, R. X. et al. The copper(II) complexes of new anthrahydrazone ligands: In vitro and in vivo antitumor activity and structure-activity relationship. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 212, p. 111208, 2020.

MAHENDIRAN, D. et al. Copper complexes as prospective anticancer agents: *in vitro* and *in vivo* evaluation, selective targeting of cancer cells by DNA damage and S phase arrest. **The Royal Society of Chemistry Advances**, v. 8, p. 16973-16990, 2018.

MCGIVERN, S. et al. **Inorganica Chimica Acta**, v. 472, p. 12-39, 2018.

MOLINARO, C. et al. Copper complexes as anticancer agents targeting topoisomerases I and II. **Cancers**, v. 12, p. 1-26, 2020.

MORRIS, W. H. et al. Structural and Metal Ion Effects on Human Topoisomerase II $\alpha$  Inhibition by  $\alpha$ -(N)-Heterocyclic Thiosemicarbazones. **Chemical Research in Toxicology**, v. 32, p. 90-99, 2019.

MYEKU, N et al. Targeting the 26S Proteasome To Protect Against Proteotoxic Diseases. **Trends in Molecular Medicine**, v. 24, p. 18-29, 2018.

NABAVI, S. F. et al. Targeting ubiquitin-proteasome pathway by natural, in particular polyphenols, anticancer agents: Lessons learned from clinical trials. **Cancer Letters**, v. 434, p. 101-113, 2018.

NDAGI, U. et al. Metal complexes in cancer therapy – an update from drug design perspective. **Drug Design Development and Therapy**, v. 11, p. 599-616, 2017.

OLIVERI, V. et al. Amino- and chloro-8-hydroxyquinolines and their copper complexes as proteasome inhibitors and antiproliferative agents. **Metallomics**, v. 9, p. 1439-1446, 2017.

PARAMORE, A. et al. Bortezomib. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 2, p. 611-612, 2003.



PARVEEN, S. et al. Molecular docking, DFT and antimicrobial studies of Cu(II) complex as topoisomerase I inhibitor. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 39, p. 2092-2105, 2020.

PETRUZZELLI, R. et al. Activity and Trafficking of Copper-Transporting ATPases in Tumor Development and Defense against Platinum-Based Drugs. **Cells**, v. 8, p. 1080-1098, 2019.

ROTH, G. et al. Global, regional, and national age-sex-specific mortality for 282 causes of death in 195 countries and territories, 1980–2017: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017. **The Lancet**, v. 392, p. 1736-1788, 2018.

SANDHAUS, S. et al. A novel copper(II) complex identified as a potent drug against colorectal and breast cancer cells and as a poison inhibitor for human topoisomerase II $\alpha$ . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 64, p. 45-49, 2016.

SANTINI, C. et al. M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato. Advances in copper complexes as anticancer agents. **Chemical Reviews**, v. 1, p. 815-862, 2014.

SCREEN, M. et al. Nature of Pharmacophore Influences Active Site Specificity of Proteasome Inhibitors. **Journal of Biological Chemistry**, v. 285, p. 40125-40134, 2010.

SHAGUFTA, I. A. Transition metal complexes as proteasome inhibitors for cancer treatment. **Inorganica Chimica Acta**, v. 506, p. 1195212, 2020.

SKROTT, Z. et al. Alcohol-abuse drug disulfiram targets cancer via p97 segregase adaptor NPL4. **Nature**, v. 552, p. 194-199, 2017.

TABTI, R. et al. Progress in Copper Complexes as Anticancer Agents. **Chemistry**, v. 7, p. 875-879, 2017.

TRUDU, F. et al. Coordination compounds in cancer: Past, present and perspectives. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 13, p. 79-103, 2015.

WANG, D. et al. Cellular processing of platinum anticancer drugs. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 4, p. 307-320, 2005.

WANG, J. C. Interaction between DNA and an Escherichia coli protein. **Journal of Molecular Biology**, v. 55, p. 523–533, 1971.

WANG, J. et al. Copper(II) complexes with 4-acyl pyrazolone derivatives and diimine coligands: synthesis, structural characterization, DNA binding and antitumor activity. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 2529-2539, 2019.

XING, L. et al. Discovery of a Copper-Based Mcl-1 Inhibitor as an Effective Antitumor Agent. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 63, p. 9154-9167, 2020.

ZHOU, T. et al. Discovery of a potent and highly specific  $\beta$ 2 proteasome inhibitor from a library of copper complexes. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 26, p. 5780-5784, 2016.



# CAPÍTULO 23

## SEGURANÇA EM BANCO DE DADOS: CRITÉRIOS A SEREM ADOTADOS COM A LEI GERAL DE PROTEÇÃO DE DADOS (LGPD)

DOI: 10.47402/ed.ep.c202145123966

[Vanildo Luiz de França](#), Especialista em Banco de Dados, FAPAN  
[Antônio Carlos Pereira dos Santos Junior](#), Mestre em Ciências Ambientais, FAPAN

### RESUMO

O uso indiscriminado e interminável das tecnologias digitais, acendeu o alerta sobre a privacidade e o direito da pessoa sobre seus dados. Com o avanço tecnológico, a coleta, tratamento e armazenamento de dados cresceu de forma exponencial e tem sido utilizado cada vez mais para entender o comportamento dos usuários e oferecer serviços e produtos. Por meio dessa nova realidade, o debate sobre a privacidade e proteção dos dados, culminou na Lei Geral de Proteção de Dados - LGPD. Neste sentido que rege a LGPD, por intermédio de pesquisa de cunho bibliográfico que é discutido a atribuição da segurança em banco de dados, que visa garantir a confidencialidade, disponibilidade e a integridade dos dados.


**PALAVRAS CHAVES:** LGPD. Segurança em Banco de dados. Tratamento de dados.

### 1 INTRODUÇÃO

Os dados são os novos ativos de valores das pessoas e das organizações, com a maior acesso e avanços tecnológicos, esses dados estão aumentando e sendo processados cada vez em curtos períodos de tempos, para serem utilizados na obtenção de informações e consequentemente no oferecimento de serviços e produtos a determinados públicos.

O uso indiscriminado e interminável dos dados pessoais, acendeu o alerta de muitos países, trazendo à tona o debate de como as organizações públicas e empresas privadas deveriam lidar com esses dados. A discussão mais acentuada aconteceu na Europa, de onde surgiu um dos primeiros regulamentos sobre a privacidade e proteção dos dados pessoais (GDPR).

Os Europeus atrelaram em seu regulamento, a obrigatoriedade dos países e empresas que de alguma forma, coletam, tratam ou armazenam dados de algum cidadão do bloco europeu, devam pautar suas operações alinhadas com as normativas da GDPR. Dessa maneira, os demais países foram “forçados” a realizar o debate e a criação de normas em relação a proteção e privacidade dos dados pessoais.



Com uma base semelhante a GDPR, o Brasil sancionou a Lei nº 13.709, de 14 de agosto de 2018, conhecida como Lei Geral de Proteção de Dados (LGPD).

Um dos fundamentos da LGPD é a proteção dos dados pessoais, essa proteção se dá através da segurança aplicada aos bancos de dados. Conforme definido na LGPD, as empresas deverão adotar e comprovar que utilizam boas práticas e critérios de segurança, para preservar a privacidade dos dados pessoais.

Neste atual cenário sobre o tratamento dos dados, o presente estudo teórico e bibliográfico discorre sobre os critérios a serem adotadas na segurança dos bancos de dados, para manter a conformidade com a LGPD e com tudo, a confiança dos usuários para a disposição e a concessão para o tratamento dos dados.


## **2. LEI GERAL DE PROTEÇÃO AOS DADOS – LGPD**

A Lei Geral de Proteção aos Dados, de nº 13.709 de 2018, tem como objetivo assegurar a proteção dos dados pessoais, sendo assim, é especificado os tipos de dados, o tratamento de dados, os direitos dos detentores dos dados, do tratamento dos dados pelo poder Público, da transparência Internacional dos dados, dos agentes de tratamento dos dados pessoais, da segurança, das boas práticas e da fiscalização ao cumprimento da lei. A LGPD começou a vigorar em agosto de 2020, mas diferentemente da União Europeia, não foi realizado a criação de uma agência independente e específica para a fiscalização e investigação das organizações, sobre a adequação e possíveis descumprimentos da lei.

Essa atribuição foi delegada a Autoridade Nacional de Proteção de Dados (ANPD), que está vinculado à Presidência da República, sendo responsável por fiscalizar e garantir o cumprimento da lei, além de aplicar sanções administrativas em caso de descumprimento.

Segundo Pinheiro (2018), “a LGPD surge com o intuito de proteger direitos fundamentais como privacidade, intimidade, honra, direito de imagem e dignidade”, essa é a base com que a lei é pautada e objetificada no Art. 1º e 2º, que é ampliar as garantias básicas de direitos humanos sobre o tratamento de dados pessoais, em especial nos meios digitais. Esses direitos fundamentais compostos pelo Art. 1º e 2º tem bastante semelhança com o texto da Constituição Federal Brasileira.

Haja visto que no meio digital a globalização é uma realidade, os alcances não possuem delimitação de fronteiras entre países, sendo assim, o Art. 3º da LGPD, estende a garantia de proteção aos dados coletados em território nacional que sejam tratados ou armazenados em outros locais, desde que estes dados tenham como objetivo a oferta de bens e serviços. Esse



artigo possui extrema relevância, para ampliar os direitos da pessoa natural sobre seus dados e os deveres das empresas em uma realidade de expansão dos serviços em nuvem, onde a localização do armazenamento e tratamento desses dados, podem ser a mais diversas possíveis.

Pinheiro (2018) descreve que a abrangência da LGPD, pode ser limitada quando o uso específico dos dados se restringe a fins exclusivos de segurança pública, pois deve haver o equilíbrio entre a proteção do direito pessoal e o coletivo, mas em nenhum caso o tratamento destes dados deve ter sua totalidade sobre responsabilidade de empresas privadas. A limitação da aplicação da LGPD pode se estender ao uso particular e não comercial dos dados, para fins jornalísticos, artísticos e acadêmicos.

Outro aspecto importante é a descrição dos termos comumente utilizados no contexto dos dados pessoais, destes podemos destacar sobre os tipos de dados, banco de dados, titular, os responsáveis sobre os dados (encarregado, controlador e operador), anonimização, entre outros.


A especificação dos termos utilizados no contexto dos dados pessoais é particularmente importante e visa resolver os problemas de conceituação e até mesmo categorização que as informações coletadas sofriam. (PINHEIRO, 2018, s.p.).

A admissão de princípios tais como a finalidade, livre acesso do titular aos seus dados, transparência, qualidade dos dados, responsabilização e prestação de contas, são descritas no Art. 6º, como quesitos de relevância que devem ser observados no tratamento de dados pessoais, além disso, esses princípios pautam a confiabilidade dos titulares na disponibilização e concessão do uso de seus dados. Esses princípios servem como base para os titulares dos dados tomarem a decisão de permitirem que seus dados sejam tratados, pois o consentimento do titular é um dos mais importantes requisitos para o direito de utilização e tratamento de um dado pessoal.

Dois outros princípios, que devem ser adotados após a obtenção dos dados, é a prevenção e segurança, que estão intrinsecamente ligados a segurança das bases de dados que armazenam esses dados.

## **2.1 LGPD E OS DIREITOS FUNDAMENTAIS DO TITULAR DOS DADOS**

Segundo Pinheiro (2018), um dos objetivos da LGPD é assegurar a garantia de proteção e o livre desenvolvimento da personalidade da pessoa natural, os dados de uma pessoa compõem a sua intimidade, resguarda essa intimidade no atual contexto digital é de extrema importância, visto que os dados são considerados com um novo ativo de valor.



Logo o fornecimento de consentimento do uso dos dados pelo titular é o cerne do início do ciclo do tratamento dos dados, pois é nesse momento que o titular lê os termos e a finalidade para o qual serão utilizados, sendo que essa finalidade deve ter um objetivo determinado. Em alguns casos é dispensado a exigência de consentimento do titular, entre eles podemos destacar os dados tornados públicos por vontade do titular; estudos por órgãos de pesquisa; execução de contratos; proteção da vida; tutela da saúde; entre outros.

Mesmo após o consentimento do uso de dados, a LGPD em seu Art. 18º garante ao titular o livre acesso por meio de requerimento, às informações e o direito sobre a utilização de seus dados, tais como:

- Identificação da existência de tratamento ou armazenamento dos dados;
- Correções e atualizações de dados incompletos ou inexistente;
- A anonimização, bloqueio ou eliminação total ou parcial dos dados excessivos;
- A transferência dos dados para outra empresa;
- Eliminação dos dados, quando houver o desvio de finalidade no tratamento dos dados;
- O compartilhamento dos dados, entre os entes públicos e privados, quando existir;
- A revogação do consentimento;
- As consequências do não consentimento sobre o tratamento dos dados;

O Art. 20º da LGPD traz um ponto questionável e bastante polêmico, pois define que o titular dos dados (pessoa natural) tem direito de solicitar revisão de decisões tomadas com base em métodos de tratamento automatizado de dados, de onde gera-se perfis pessoais, profissionais, de consumo ou de crédito. Isto é bastante utilizado por empresas que tratam grande volume de dados (big data) na análise de pontuação de consumo (score de crédito), por ser uma base big data, as empresas utilizam robôs para gerar esses perfis com base no consumo e informações de crédito do titular.

Se nessa análise o titular sentir-se prejudicado, ou não concordar com as informações geradas pelo tratamento dos dados automatizado por parte do controlador, ela pode solicitar uma revisão dessa análise, por parte de uma pessoa natural.

Jamais os dados pessoais do titular podem ser usados em seu prejuízo, mas que sempre lhe permita o direito de acesso à justiça, conforme pontuado no artigo 5º da Constituição Federal.

## 2.2 LGPD E O CICLO DE VIDA DO TRATAMENTO DOS DADOS PESSOAIS

Antes da LGPD não existia uma lei específica relacionada ao tratamento de dados, uma descrição assertiva de como deveria ocorrer o ciclo de vida desse tratamento, para cumprimento de uma finalidade específica e posteriormente a eliminação do mesmo.

Este ciclo está representado no Art. 5º, Inciso X da lei LGPD, que trata sobre a especificação do termo tratamento, definindo-o conforme imagem abaixo.



Fonte: [www.xpositum.com.br/ciclo-de-vida-dos-dados-e-lgpd](http://www.xpositum.com.br/ciclo-de-vida-dos-dados-e-lgpd)

Nesse cenário, nasce o gerenciamento do ciclo de vida dos dados, para a implementação e estruturação das políticas e processos de adequação à nova realidade estabelecida pela LGPD.

Abaixo podemos analisar uma comparação entre os ciclos de vida dos dados, sem e com a LGPD.

Ciclo de vida dos dados		
Fase do Ciclo	Sem LGPD	Com LGPD
Coleta	Dados coletados sem o consentimento do titular e sem finalidade específica.	Dados coletados com o consentimento do titular e com finalidade (Art. 7º)
Processamento	Sem direito a informação, correção do dado pelo titular e finalidade de tratamento.	Deve ser pautado sobre o Art. 7º da LGPD.
Análise	Realizada para oferecer bens e serviços, sem finalidade específica, sem direito de	Análise pautada em uma finalidade definida no início do ciclo, com opção de

	pedido de reanálise do titular.	pedido de revisão da análise por parte do titular (Art. 20º).
Compartilhamento	Dados compartilhados sem consentimento do titular.	Dados compartilhados somente com o consentimento do titular (observado o Art. 5º Inciso XVI).
Armazenamento	Armazenados por tempo ilimitado.	Eliminação dos dados após ser atingido a finalidade, aplicação da segurança da base de dados e identificação do controlador e operador.
Reutilização	Dados reutilizados sem qualquer restrição.	Somente sob novo consentimento do titular.
Eliminação	Dados mantidos sem prazo de eliminação.	Eliminação deve ocorrer após atingir a finalidade do tratamento ou quando o titular requisitar.

Fonte: [www.xpositum.com.br/ciclo-de-vida-dos-dados-e-igpd](http://www.xpositum.com.br/ciclo-de-vida-dos-dados-e-igpd)

Segundo Alves (2018), a LGPD traz um novo cenário a respeito do tratamento de dados, tornando a Gestão do ciclo de vida dos dados, indispensável para manter a proteção dos dados, algo que será muito importante para manter-se no mercado.

### 3. SEGURANÇA EM BANCO DE DADOS

Segundo Date (2004), um banco de dados (BD) nada mais é do que um sistema de armazenamento de dados, cujo objetivo global é registrar e manter informação.

Para proteger essas informações armazenadas no BD, são utilizados conceitos e mecanismos que visam manter a proteção dos dados de acessos não autorizados e a integridade, contra os usuários autorizados. Esses conceitos e mecanismos, podemos definir como a segurança em BD, que além da visão de segurança a nível lógico, amplia-se na segurança física dos locais de armazenamento dos BD.

A segurança em banco de dados lida com alguns questionamentos, entre eles podemos destacar:

- Legais e éticos: dados confidenciais, quem terá o direito de acessá-los?
- Político, governamental e corporativo: quais dados não podem se tornar públicos?
- Segurança aos níveis de sistemas: Impor segurança a nível de hardware, sistema operacional, a nível do sistema gerenciador do banco de dados (SGBD)?
- Níveis de segurança: Classificar os dados e usuários, quanto ao nível de segurança?



### **3.1 OBJETIVOS DE SEGURANÇA**

Os SGBD's disponibilizam de mecanismos de segurança que possibilita manter os três pilares da segurança da informação:

- Confidencialidade;
- Integridade;
- Disponibilidade.

#### **3.1.1 CONFIDENCIALIDADE**

A confidencialidade compreende a proteção dos dados transmitidos contra ataques passivos, isto é, contra acesso não autorizados, envolvendo medidas como controle de acesso e criptografia. (COELHO; ARAUJO; BEZERRA, 2014).

#### **3.1.2 INTEGRIDADE**

O objetivo da integridade no contexto de segurança da informação, é garantir que os dados se mantenham livres de alterações, preservando o seu estado de criação. Para isso deve ser adotado políticas de restrição de acesso, definir as permissões dos arquivos (leitura, gravação e alteração) e auditoria dos dados, para identificar alterações nos mesmos.

#### **3.1.3 DISPONIBILIDADE**

Os dados são os ativos mais importantes das organizações, sendo os mesmos, armazenados de forma digital, com isso, garantir a disponibilidade de acesso a esses dados, se torna parte essencial para o funcionamento de qualquer organização.

Garantir a continuidade do negócio demanda uma definição criteriosa de várias medidas para tornar os sistemas, hardwares e redes redundantes, garantindo o funcionamento e consecutivamente o acesso aos dados.

Além das redundâncias de hardware, software e rede, o backup é um dos mais importantes protocolos de garantia da disponibilidade em casos de incidentes ou desastres, possibilitando a recuperação imediata.

### **3.2 MEDIDAS DE CONTROLES**

Em paralelo com os pilares de segurança da informação, algumas outras medidas de controles são essenciais para garantir a proteção do BD.

### 3.2.1 CONTROLE DE ACESSO

Função realizado pelo Administrador de Banco de Dados (DBA), que através do SGBD realiza as restrições de acesso sobre as contas de usuários. Sendo assim, os usuários têm a permissão de acesso apenas a sua área de interesse.

Os SGBD's possuem um sistema de autorização de acesso e um subsistema de segurança utilizados para realizar o controle de acesso, são eles:

- Mecanismos de segurança discricionários: mecanismo utilizado para conceder acesso de leitura, inserção, exclusão ou atualização dos dados.
- Mecanismos de segurança obrigatórios: utilizado para impor o acesso pelo nível do usuário ou do tipo do dado. Os níveis dos usuários parte da definição de sua função desempenha no banco de dados. E os níveis dos dados, de acordo com a importância e sigilo que o mesmo deve ser mantido.

### 3.2.2 CONTROLE DE INFERÊNCIA

Mecanismo utilizado para permitir ao usuário recuperar apenas informações sobre um grupo de pessoas, bloqueando as informações individuais das mesmas. Muito utilizado em banco de dados estatísticos.

### 3.2.3 CONTROLE DE FLUXO

Medida extremamente necessária para impedir acesso não autorizado através do fluxo de dados, pode ser com o compartilhamento de dados entre softwares ou demais bancos de dados, envio de dados via redes sem fio.

Ele regula a distribuição ou fluxo de informação entre objetos acessíveis. Um fluxo entre o objeto A e o objeto B ocorre quando um programa lê valores de A e escreve valores em B. Os controles de fluxo têm a finalidade de verificar se informações contidas em alguns objetos não fluem explícita ou implicitamente para objetos de menor proteção. Dessa maneira, um usuário não pode obter indiretamente em B aquilo que ele ou ela não puder obter diretamente de A. (MACÊDO, 2011, s.p.).

### 3.2.4 CRIPTOGRAFIA DE DADOS

A criptografia é uma técnica robusta e eficaz, que visa alterar o conteúdo original, ocultando-o para pessoas não autorizadas, por meio de uma chave ou senha. Sendo assim, apenas o remetente e o destinatário terão a chave ou senha que permitirá o acesso ao conteúdo original.

Podemos destacar os dois principais métodos de criptografia como sendo a simétrica e assimétrica.

- Criptografia simétrica: Nesse processo os dados são criptografados quando salvos, e descriptografados quando abertos, por meio de uma chave privada de conhecimento de ambas as partes (remetente e destinatário). A velocidade do processo de criptografia é uma característica do método simétrico, mas falho, pois as partes necessitam compartilhar a mesma chave, criando uma brecha, caso alguém não autorizado tenha acesso a essa chave.
- Criptografia assimétrica: Em sistemas onde é necessário o compartilhamento de dados via rede, o método assimétrico é amplamente mais eficaz, pois utiliza-se de duas chaves para realizar a criptografia. É utilizado uma chave pública (de conhecimento de todos) e uma chave privada (de conhecimento apenas do destinatário).

O remetente utiliza a chave pública do destinatário para codificar os dados e o destinatário utiliza sua chave privada para decodificar os dados.

Esse método tende a ser mais seguro, pois as partes não precisam compartilhar as chaves entre si, cada destinatário possui sua chave privada, impossibilitando que pessoas não autorizadas consigam ter acesso a mesma.

#### **3.2.4.1 CRIPTOGRAFIA DE DADOS TRANSPARENTE**

Conforme descreve Resende (2019) a criptografia de dados transparentes pode ser referenciada como TED (Transparent Data Encrypton), que se utiliza da tecnologia de criptografia simétrica para codificar dados em repouso. Nesse processo, todo o banco de dados e seus respectivos backups são criptografados no momento do seu armazenamento nas mídias (discos e fitas), e apenas são decodificados quando lidos na memória. Torna-se falho pois quando os dados estão sendo compartilhados e acessados através da rede, não são criptografados.

Um processo que pode ser de fácil aplicação através dos SGBD's, mas que exige uma maior performance dos servidores, quanto ao consumo de recursos para o armazenamento, consulta dos dados e restauração de backups.

#### **3.2.4.2 CRIPTOGRAFIA DE DADOS EM NÍVEL DE COLUNA**

A criptografia a nível de coluna, é implementada quando é desejável o “embaralhamento” específicos de dados dentro de uma tabela de um BD, podendo cada coluna ter uma chave única. Com a possibilidade de cada coluna ter uma chave única, o consumo de processamento é muito alto, podendo gerar problemas de desempenho nas bases de dados.

## 4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste artigo é a pesquisa bibliográfica, que se norteia como o cerne para a obtenção do conhecimento.

Assim como esclarece Boccato (2006):

[...] a pesquisa bibliográfica busca a resolução de um problema (hipótese) por meio de referenciais teóricos publicados, analisando e discutindo as várias contribuições científicas. Esse tipo de pesquisa trará subsídios para o conhecimento sobre o que foi pesquisado, como e sob que enfoque e/ou perspectivas foi tratado o assunto apresentado na literatura científica. (BOCCATO, 2006, p. 266)

O tema de proteção dos dados pessoais com base na LGPD é novo, mas que denota sua enorme importância no atual contexto digital do século XXI principalmente no âmbito do Brasil. Para obter conhecimentos a respeito desse tema, foi fundamental a consulta em livros e artigos já publicados em repositórios virtuais, bem como legislações pertinentes.

## 5. LGPD APLICADA A SEGURANÇA DO BANCO DE DADOS


A LGPD dispõe no capítulo VII sobre a Segurança e as Boas Práticas relacionadas ao tratamento e armazenamento de dados pessoais. A concepção dos artigos é genérica quanto a natureza em relação a segurança e as boas práticas que devem ser adotadas em torno do tratamento dos dados, como também, na especificação do tempo de comunicação do controlador a autoridade nacional em caso de incidentes ou vazamento de dados dos titulares.

A adoção de medidas de segurança, ficam a cargo dos agentes de tratamento dos dados, ou qualquer outra pessoa que participe desse processo.

Dessa maneira, para que o tratamento de dados pessoais seja assegurado de maneira eficiente e suficiente, cabe aos agentes responsáveis por esse tratamento a adoção de medidas de segurança técnicas adequadas e específicas para esse tipo de procedimento. (PINHEIRO, 2018, s.p.).

Deve ser adotado as mesmas medidas de segurança, para os contratos com empresas terceirizadas que tratam, dão suporte, manutenção ou armazenam as bases de dados. As empresas que realiza tratamento de dados e conta com a prestação de serviço de terceiros (sobre o tratamento de dados), deve certificar que estes, estão em conformidades com a LGPD e devem descrever essa exigência nas cláusulas contratuais. Pois o Art. 47 do Capítulo VII da LGPD, descreve que “[...]qualquer pessoa que intervenha em uma das fases do tratamento obriga-se a garantir a segurança da informação”.

Havendo ocorrências de incidentes de segurança que possa gerar riscos aos titulares dos dados, o controlador, deve comunicar à autoridade nacional em um prazo razoável, sobre a gravidade do incidente, a natureza dos dados afetados, os titulares afetados, informar quais



foram as medidas de segurança adotadas tanto na proteção dos dados, quanto para mitigar os efeitos pós incidente.

Em casos de maior gravidade e amplitude, cabe a autoridade nacional, decidir se o controlador deve veicular em grandes meios de comunicação, sobre os incidentes ocorridos e quais as medidas que serão adotadas para salvaguardar os dados dos titulares.

## 5.1. BOAS PRÁTICAS DA SEGURANÇA DO BANCO DE DADOS E A LGPD

A LGPD possui um texto bem genérico sobre os conceitos técnicos e a alguma norma específica para a aplicação no tratamento de dados, então as empresas precisam alinhar e redesenhar todo o ciclo de tratamento, a fim de adequar-se à lei.


Toda a lei é pautada na proteção dos dados das pessoas, ao pensar nesse conceito de proteção em banco de dados, temos em vista a maior preocupação de toda empresa, o vazamento ou perda dos dados. O papel do agente e controlador do tratamento de dados, é utilizar as soluções disponíveis que ajudem a diminuir ou erradicar os riscos que a LGPD quer mitigar.

### 5.1.1. LIMITANDO O ACESSO AO BANCO DE DADOS

**Desativação da conta padrão:** Muitos bancos de dados possuem uma conta padrão de acesso, para que ocorra as primeiras manipulações e configurações, mas depois dos primeiros usos, essa conta deve ser desativada, pois como é do conhecimento de todos, se torna algo de extremo risco.

**Controle de acesso por papéis:** Para que os usuários possam realizar qualquer operação no BD, é preciso conceder-lhe permissões de acesso, algo que pode se tornar uma enorme dor de cabeça, quando não parametrizado. Surge a importância das normas internas de criação de usuários, com isso, pode ser definido os papéis de acesso de usuário de acordo com a sua função ou qualificação desempenhada na organização. Isso facilita a concessão ou alteração de privilégios de acesso a grandes grupos de usuários.

**Controle de acesso por Views:** As views constituem em um método de controle, que visa impedir o acesso direto a base de dados, é a visão sobre uma tabela virtual construída através da busca de dados sobre as tabelas originais do BD. Desta maneira, pode ser concedido o acesso dos usuários e demais aplicações somente à views, impedindo que os mesmos manipulem ou tenham acesso aos dados originais do BD.



**Acessos externos:** Muitas empresas terceirizam a administração, armazenamento e tratamento dos bancos de dados, algo muito comum, para minimização de custos. Dessa maneira o acesso aos dados por parte dos terceiros ocorre de forma remota ou com tráfego externo, nesse cenário é importante a utilização de maneira seguras como os acessos através de VPN (Virtual Private Network). Acessos através de FTP (File Transfer Protocol) ou SSH (Secure Socket Shell), podem aumentar os vetores de riscos de ataque.

**Senhas dos usuários:** Algo amplamente divulgado em qualquer empresa que utilize de soluções computacionais, mas que sofre grande descaso. A atenção aos requisitos de composição das senhas deve ser priorizada, assim como a troca periódica da senha.

Outro problema cultural que ocorre nas organizações e que deve ser amplamente solucionada através da educação sobre as normas de segurança, é o compartilhamento de senhas entre os usuários, algo muito corriqueiro.

### 5.1.2. SEGURANÇA E PROTEÇÃO DOS DADOS

**Consentimento sobre o uso dos dados:** O consentimento sobre o uso dos dados, é um dos pilares que segmenta a LGPD, o tratamento dos dados começa com a permissão que o titular concede a empresa. A obtenção de consentimento dos dados, devem ser adotadas para os projetos que já estejam em andamento ou para os novos.


**Mascaramento dos dados sensíveis:** O mascaramento é uma tecnologia usada para realizar a ocultação de parte dos dados sensíveis nos bancos de dados (como por exemplo o CPF, salário, etc.) das pessoas. Se a exposição de dados sensíveis não é a finalidade do tratamento dos dados, os agentes podem utilizar do mascaramento, para ocultar esses dados nas consultas.

**Segurança a nível de linha:** Mecanismo de proteção disponíveis nos SGBD's, que visam estabelecer a restrição da consulta de dados, somente para as tabelas que são relevantes ao cargo/departamento de um usuário ou um grupo de usuários. Medida de segurança extremamente eficaz em grandes bases de dados, que possuem matriz e filial.

Dentro do escopo de tratamento de dados, as permissões de acesso, devem ser concedidas, aos usuários que de alguma maneira, contribuem com a finalidade do tratamento.

**Identificação dos dados sensíveis e críticos:** O tratamento dos dados sensíveis pode ser tratado com o consentimento do titular, pois conclui-se que estes são de enorme prejuízo para a pessoa natural, caso haja a sua exposição indesejada. Com base nesse conceito, os





controladores devem realizar um intenso mapeamento e análise de risco, buscando evitar o vazamento dos mesmos.

Esse mapeamento dos riscos, visa abranger os dados sensíveis sobre uma camada a mais de proteção. Para isso, alguns SGBD's incorporaram a ferramenta de descoberta e classificação dos dados, que por meio de relatório, informa-lhe possíveis dados sensíveis e assim, permitindo que os agentes de tratamento, classifiquem os dados como críticos, de acordo com algumas normas, como a GDPR.

**Auditoria de dados:** Dentro do âmbito das medidas de segurança em banco de dados, existem mecanismos de logs incorporados nos próprios SGBD's, que de acordo com Roratto e Dias (2014) possibilitam os agentes de tratamento a realizar auditorias sobre possíveis problemas nos bancos de dados e também na monitorização sobre as operações realizadas pelos usuários no BD.

A auditoria procura identificar e evitar ações suspeitas e fraudulentas por parte do usuário, coletando dados sobre suas atividades no banco de dados. As informações coletadas são analisadas a fim de descobrir problemas de segurança e sua origem (SIMON et. al. 2008, p.02).

Os *logs* de sistema é o registro de toda e qualquer operação realizada em um banco de dados. E de acordo com Elmasri e Navathe (2004), qualquer alteração suspeita em um BD, uma auditoria pode ser realizada, que consiste na análise dos *logs* para examinar todos os acessos e operações aplicadas ao BD, durante um determinado período de tempo.

**Plano de Resposta a Incidentes (RI) e Disaster Recovery (DR):** A adoção das medidas de segurança e as boas práticas são exigidas para as empresas que realizam o tratamento de dados.

Dentro dessas medidas, podemos incluir o Plano de resposta a incidentes (RI). O plano RI, serve para auxiliar e apoiar os agentes e controladores na resposta imediata em caso de ocorrência de incidentes, relacionados a violação ou vazamento dos dados. O plano de RI, consistem em seis passos: preparação, identificação, contenção, erradicação e recuperação.

Já o Plano de Disaster Recory (DR) são as medidas que envolve um conjunto de práticas para permitir a recuperação e continuidade dos serviços de infraestruturas de tecnologia. Os desastres são englobados, desde os em decorrências de causas naturais, criminosos, de violações de segurança entre outros.

### 5.1.3. ARMAZENAMENTO DOS DADOS

A segurança de uma base de dados, não é apenas composta de práticas de quesito lógico, todo o entorno físico, hardware, sistemas operacionais, rede de comunicação, também devem dispor de medidas que visam manter o BD em total segurança.

**Backup:** Manter uma rotina de backup é primordial em qualquer empresa que possui um banco de dados. Os backups garantem a restauração dos dados, após os incidentes. Deve ser administrado mais de uma forma de backup, com o armazenamento em local distinto da base de dados original.

Pensando no armazenamento em local distinto, o recurso de BACKUP TO URL, permite realizar a cópia dos dados diretamente na nuvem, evitando a perda do backup em casos de vírus na rede local, desastres naturais e incêndios.

Como tratado no tópico 4.2.4.1 desse artigo, para garantir que pessoas não autorizadas, restaure as bases de dados em instâncias que não possuem certificados válidos, deve ser aplicado nas cópias dos BD a criptografia TED.

**Firewall:** Conforme descreve Resende (2019), as ferramentas de firewall consistem em uma solução que permite bloquear os acessos de IP's que não estejam em uma lista de IP's permitidos para acessar a rede. O firewall impede que pessoas mal-intencionadas infectem ou realizem acessos indevidos ao ambiente computacional das empresas, através da rede de internet.

O firewall é a primeira barreira de proteção, que impedem que pessoas mal-intencionadas tenham acesso ao banco de dados.

**Sistemas Operacionais:** A segurança do BD muito depende do sistema operacional (SO) onde o serviço está rodando, manter a atualizações de segurança do SO, garantem que os administradores de banco de dados, previnam-se de possíveis incidentes.

**Segurança do datacenter:** As medidas de segurança físicas do local onde é armazenado o BD, devem ser adotadas para evitar os incidentes de causas naturais e criminais. Medidas de proteção como acesso controlado por biometria, alarmes de incêndio, piso suspenso, câmeras de segurança, aumentam ainda mais a segurança em torno dos bancos de dados.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em virtude dos fatos mencionados, podemos destacar que a segurança em torno dos bancos de dados, desempenham um papel fundamental para garantir a integridade, autenticidade e disponibilidade dos dados.

Com a LGPD a evidência em torno da proteção dos dados, acarreta um peso maior em relação a segurança dos bancos de dados, isso se deve às exigências impostas pela lei, que visa garantir a proteção e privacidade na coleta, tratamento e armazenamento dos dados.

Mesmo com todas as adversidades ocorridas no ano de 2020, a adequação das empresas perante a LGPD, resulta em um amadurecimento e destaca o comprometimento dessas empresas com a proteção e privacidade dos dados pessoais.

## REFERÊNCIAS

ALVES, Gervânia. **Ciclo de Vida dos Dados e LGPD**. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.xpositum.com.br/ciclo-de-vida-dos-dados-e-lgpd>. Acesso em: 16 jun. 2020.

BOCCATO, V. R. C. **Metodologia da pesquisa bibliográfica na área odontológica e o artigo científico como forma de comunicação**. Rev. Odontol. Univ. Cidade São Paulo, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 266, 2006.

COELHO, Flávia Estélio Silva; ARAÚJO, Luiz Geraldo Segadas; BEZERRA, Edson Kowask. **Gestão da Segurança da Informação: NBR 27001 e NBR 27002**. Rio de Janeiro: Pedro Sangirardi, 2014. 220 p. Disponível em: [https://pt.scribd.com/doc/58008255/Gestao-da-Seguranca-da-Informacao-NBR-27001-e-NBR-27002#fullscreen&from\\_embed](https://pt.scribd.com/doc/58008255/Gestao-da-Seguranca-da-Informacao-NBR-27001-e-NBR-27002#fullscreen&from_embed). Acesso em: 17 jun. 2020.

DATE, C. J. **Introdução a sistemas de banco de dados**—Tradução da 8ª Edição Americana. **Rio de Janeiro: Campus**, 2004.

ELMASRI, Ramez; B. Navathe Shamkant. **FUNDAMENTALS OF DATABASE SYSTEMS 4th ed**. Copyright © 2004 Pearson Education, Inc. ISBN 0-321-12226-7.

**Lei nº 13.709, de 14 de agosto de 2018**. Dispõe sobre a proteção de dados pessoais e altera a Lei nº 12.965, de 23 de abril de 2014 (Marco Civil da Internet). Brasília, DF, 15 ago. 2018. Disponível em: [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/36849373/do1-2018-08-15-lei-no-13-709-de-14-de-agosto-de-2018-36849337](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/36849373/do1-2018-08-15-lei-no-13-709-de-14-de-agosto-de-2018-36849337). Acesso em: 20 jul. 2020.

MACÊDO, Diego. **Conceitos sobre Segurança em Banco de Dados**. [S. l.], 28 dez. 2011. Disponível em: <https://www.diegomacedo.com.br/conceitos-sobre-seguranca-em-banco-de-dados/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

PINHEIRO, Patricia Peck. **Proteção de Dados Pessoais: Comentários à Lei n. 13.709/2019 (LGPD)**. São Paulo: Saraiva Educação, 2018.

RESENDE, Dirceu. **Lei Geral de Proteção de Dados Pessoais (LGPD ou LGPD) aplicada a bancos de dados SQL Server**. [S. l.], 17 mar. 2019. Disponível em: <https://www.dirceuresende.com/blog/lei-geral-de-protecao-de-dados-pessoais-lgpd-ou-lgpd-aplicada-a-banco-de-dados-sql-server/>. Acesso em: 3 ago. 2020.

RORATTO, Rodrigo; DIAS, Evandro Dotto. Segurança da Informação de Produção e Operações: Um estudo sobre trilhas de auditoria em Sistemas de Banco de Dados. **JISTEM - Journal of Information Systems and Technology Management**, [s. l.], v. 11, ed. 3, 28 jun. 2020. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1807-17752014000300717&script=sci\\_arttext&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1807-17752014000300717&script=sci_arttext&tlng=pt). Acesso em: 5 ago. 2020.

SIMON, Fernando; DOS SANTOS, L., Aldri; Carmen S. HARA. **Um Sistema de Auditoria baseado na Análise de Registros de Log**. Departamento de Informática - Universidade Federal do Paraná (UFPR). Regional School Database (ERBD'2008), Florianopolis-SC, April 2008.

# CAPÍTULO 24

## LÓGICA MATEMÁTICA E LÓGICA JURÍDICA: APROXIMAÇÕES E CONSIDERAÇÕES PARA O ENSINO

DOI: 10.47402/ed.ep.c202145924966

[João Paulo Attie](#), Doutor em Educação, FEUSP, Professor Associado, DMA-UFS

### RESUMO


Neste capítulo, apontamos algumas das relações possíveis entre a lógica matemática clássica e a lógica jurídica, fornecendo elementos que podem ser utilizados no ensino de ambas, tanto na área do Direito como no âmbito da Matemática Aplicada. A partir de um breve histórico das linguagens artificiais e da própria lógica, mostramos conexões entre essa área do conhecimento e várias outras áreas, especialmente ligadas a um perfil mais profissional e menos acadêmico, como por exemplo, a publicidade, a política, a psicologia e, como pretendemos enfatizar neste texto, o direito. A construção de uma linguagem simbólica, específica da lógica matemática, propicia uma ferramenta poderosa, mas de alcance limitado, entretanto, a um universo que obedeça a seus três princípios fundamentais. Apesar dessa limitação, há algumas possibilidades de aplicações e preconizamos, como suporte para o ensino e a compreensão da lógica, a utilização dessas aplicações, levando-se em conta o caráter marcadamente abstrato de um tratamento da área limitado ao cálculo proposicional e à confecção de tabelas. As aplicações presentes neste trabalho são relativas principalmente à parte da lógica que encontra reflexos na ciência jurídica, a partir da análise das relações entre as linguagens natural e simbólica.

**PALAVRAS CHAVE:** Lógica e Linguagem; Lógica e Direito; Ensino de Lógica.

### INTRODUÇÃO

Entre as várias expectativas atreladas ao nascimento da moderna lógica matemática, que se situa de fato no século XIX, talvez a mais promissora tenha sido proposta com quase dois séculos de antecedência, pelo filósofo e matemático Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716). Leibniz dedicou um grande interesse pela lógica e consagrou dignos esforços em um plano concebido antes que completasse 20 anos de idade. Tal projeto visava a construção de uma linguagem artificial, que ele chamava de *Characteristica Universalis* (ou *Lingua Philosophica*) espécie de álgebra ou matemática generalizada, por meio da qual as estruturas do pensamento e do raciocínio pudessem ser substituídas pelas estruturas do cálculo. Tal conceito aparece em 1666 no livro “*Dissertatio de arte combinatória*”.

Para Leibniz, a linguagem comum, sujeita a ambiguidades e imprecisões de toda ordem, não seria o veículo ideal para a condução das ideias e da comunicação. Seu objetivo passou a ser a construção de uma língua racional, com leis sintáticas lógicas, criada a partir do



levantamento das ideias mais simples, chamadas por ele de “alfabeto dos pensamentos humanos” (BLANCHE, 1985, p. 210)<sup>13</sup>, de forma que as ideias mais complexas pudessem ser desenvolvidas a partir desse “alfabeto”.

Não deixa de ser curioso o fato de que essa ideia de uma linguagem simbólica universal, criada artificialmente, tenha sido objeto de várias tentativas de elaboração no século XVII, tendo, entretanto, outras intenções que não a de Leibniz, intenções mais práticas que científicas. O objetivo de John Wilkins e George Dalgarno, para citar dois dos exemplos que mais se aproximaram dessa realização, era, sobretudo, “facilitar as relações internacionais, através do aperfeiçoamento dos transportes e dos intercâmbios comerciais e científicos” (ECO, 2001, p. 312). De qualquer forma, as várias tentativas de edificação dessa língua universal em um mesmo período podem ser um fenômeno digno de estudos mais aprofundados.

A imaginável execução de seu plano dava confiança a Leibniz na possibilidade de desenvolver regras mecânicas que determinariam a solução de todos os problemas oriundos de imprecisões e dúvidas relativas à comunicação através da linguagem natural. De acordo com Bertrand Russel, Leibniz acreditava que, com seu sistema, o raciocínio poderia ser substituído pelo cálculo, pois

se tivéssemos isso – diz ele – seríamos capazes de raciocinar na metafísica e na moral, do mesmo modo que o fazemos na geometria e na análise. Se surgissem controvérsias, não haveria mais necessidade de que os filósofos tivessem mais disputas do que as que ocorrem entre dois peritos em contabilidade. Pois bastaria que tomassem de seu lápis, sentassem diante de suas lousas e dissessem um ao outro (com um amigo como testemunha, se assim o desejassem): calculemos (RUSSEL, 1967, p. 121).

Como se vê, um projeto extremamente ambicioso. Atualmente, podemos considerar como previsível que Leibniz, apesar de intensos esforços, não houvesse logrado êxito em sua intenção, apesar de terem sido geradas várias consequências importantes a partir de seus objetivos.

## ALCANCES DA LÓGICA

As aplicações possíveis da lógica no cotidiano são variadas, e, a título de exemplo, iremos considerar brevemente alguns casos. Em política, há uma indesejável abundância de

---

<sup>13</sup> Expressão conceituada por René Descartes praticamente um século antes. Leibniz cita a expressão na Carta ao Duque de Hannover.



argumentos falaciosos<sup>14</sup>, notadamente os que utilizam proposições contrárias<sup>15</sup> ou recíprocas<sup>16</sup> como premissas (mas não somente esses). Sem a necessidade de citarmos os autores, podemos reconhecer alguns dos casos abaixo:

a) Premissa 1: Se vocês querem pagar impostos mais altos, então votem no meu oponente.

Premissa 2: Vocês não querem pagar impostos mais altos.

Conclusão: Não votem no meu oponente.

b) Premissa 1: Se ele fosse bom governante, a inflação estaria baixa.

Premissa 2: A inflação está baixa.

Conclusão: Ele é um bom governante.

c) Premissa 1: O Congresso Nacional está cheio de ladrões

Premissa 2: X é participante do Congresso Nacional.

Conclusão: X é ladrão .

É interessante citarmos também os casos complexos que podem ocorrer no âmbito da psicologia, devido à confusão frequente entre o que em lógica denominamos por afirmações contrária e afirmações contraditórias. Duas afirmações são chamadas de contrárias quando ambas podem ser, simultaneamente, falsas. É o exemplo das proposições "hoje é terça-feira" e "hoje é sábado", ou então, um exemplo mais apropriado ao campo da psicologia "ele é totalmente bom" e "ele é totalmente mau". Diversamente, duas afirmações são chamadas de contraditórias se uma for a negação da outra.

Já houve quem dissesse que a Lógica é perigosa porque leva a pensar de modo extremista. A ideia é difundida com base na alegação de que a Lógica, ao sustentar que todo enunciado ou é verdadeiro ou é falso, conduz a extremos. Seria melhor, dizem os defensores do não-extremismo, considerar os enunciados como verdadeiros até certo ponto e falsos até certo ponto. Isso evitaria os erros do extremismo. O curioso é que essa crítica da Lógica incide no mesmo erro daqueles que pensam de modo

---

<sup>14</sup> Um argumento é considerado falacioso se é, basicamente, um caso em que a conclusão não pode ser obtida a partir das premissas.

<sup>15</sup> Uma proposição "Se P, então Q", tem como sua contrária "Se não P, então não Q".

<sup>16</sup> Uma proposição "Se P, então Q", tem como sua recíproca "Se Q, então P".

extremado, confundindo contrários e contraditórios; “ $p$  é verdadeiro” e “ $p$  é falso” não são enunciados contrários e não devem como tal ser tratados. Nada há na Lógica em favor da confusão de contrariedade com contradição ou vice-versa; é o oposto que se verifica: o estudo da Lógica pode eliminar as confusões (SALMON, 1987, p. 137).

Outra área interessante a se considerar é a da propaganda. Neste campo, as falácias também aparecem sob várias roupagens, e podemos exemplificar com algumas delas.

a) Argumentos que se utilizam de uma estatística insuficiente:

- Premissa 1: Y pessoas preferem a marca Z.
- Conclusão: A marca Z é melhor que as outras marcas.

b) Argumentos de autoridade:

- Premissa 1: X é uma autoridade no assunto.
- Premissa 2: X prefere a marca Z.
- Conclusão: A marca Z é melhor que as outras marcas.

c) Argumentos em que aparece uma transferência de autoridade<sup>17</sup>:

- Premissa 1: X (esportista, artista, cientista, etc.) é uma autoridade em algo.
- Premissa 2: X prefere a marca Z.
- Conclusão: A marca Z é melhor que as outras marcas.

## LÓGICA E DIREITO

Entre as ditas ciências do espírito, consideramos que uma das que certamente sofreriam transformações com o intento inicial de Leibniz seria a ciência jurídica, ou ciência do direito. Ora, tanto a filosofia do direito como sua prática, fundamentalmente, incitam ao estudo e à desejável resolução das controvérsias entre os homens. Sabemos hoje, das dificuldades e de algumas das limitações da empreitada proposta pelo filósofo do século XVII. Uma linguagem simbólica, que obedeça somente a regras lógicas, no contexto atual, não é capaz de traduzir as invariáveis nuances e gradações intuitivas e subjetivas do pensamento humano. Ainda assim, existem grupos de pesquisadores, especialmente no campo das lógicas não-clássicas,

---

<sup>17</sup> Mais graves ainda, do ponto de vista lógico.

investigando as interações entre a linguagem natural, a linguagem simbólica e as possíveis relações destas com a ciência do direito.

Ainda que estejamos nos restringindo ao campo da lógica clássica, veremos que é possível estabelecer uma série de relações entre os domínios deste campo e os domínios do direito. Apontamos em seguida alguns dos exemplos possíveis de como isto pode ser feito partindo-se tanto de conceitos da lógica como também da ciência jurídica. Consideramos ainda que o ensino das duas áreas (ou disciplinas) teria um ganho efetivo com a abordagem dessas relações.

## PRINCÍPIOS LÓGICOS E ARGUMENTOS

Aristóteles (384 – 322 a.C.) é considerado o primeiro indivíduo a investigar os modos do raciocínio. Além das estruturas de silogismo investigadas por ele e do primeiro uso claro de variáveis em toda a ciência<sup>18</sup>, há uma classificação de proposições categóricas, classificadas em universais e particulares, afirmativas e negativas.

O quadro de Aristóteles esquematiza certas contradições e níveis de hierarquia entre quatro espécies de proposições, que chamaremos, para efeito de simplificação, de **A**, **E**, **I** e **O**<sup>19</sup>.

**Universal Afirmativa:**      **A** - proposições do tipo “Todo X é Y”

**Universal Negativa:**      **E** - proposições do tipo “Nenhum X é Y”

**Particular Afirmativa:**      **I** - proposições do tipo “Algum X é Y”

**Particular Negativa:**      **O** - proposições do tipo “Algum X não é Y”

Entre essas proposições, podemos descrever relações de vários tipos. Como já afirmamos, uma relação é chamada de **contraditória** se uma das proposições for e negação da outra. Em uma relação **contrária**, não é possível que as duas proposições sejam simultaneamente verdadeiras (mas é possível que sejam ambas falsas). Por **subcontrária**, denominamos uma relação em que não é possível que as duas proposições sejam

---

<sup>18</sup> Aristóteles afirma que: “Se A é predicado de todo B e B, de todo C, então, necessariamente, A é predicado de todo C”.

<sup>19</sup> A origem da utilização, na língua portuguesa, destas letras para o quadro de proposições categóricas reside no fato de que, para as proposições afirmativas, utilizam-se as duas primeiras vogais da palavra **afirmo** e, no caso das proposições negativas, as vogais da palavra **nego**.

simultaneamente falsas (mas é possível que sejam ambas verdadeiras). Por fim, uma proposição se diz **subalterna** de outra se a veracidade de uma implicar na veracidade da outra (mas não vice-versa).

Desta forma, e a partir das definições anteriores, teríamos o seguinte quadro:

Figura 1: Relações entre Proposições Categóricas.

<b>A</b>	c o n t r á r i o s				<b>E</b>
sub	con			con	sub
al		tra	tra		al
ter		di	di		ter
nos	tórios			tórios	nos
<b>I</b>	s u b c o n t r á r i o s				<b>O</b>

Fonte: Autor, 2015.

Dos conceitos da lógica, entretanto, talvez o mais largamente utilizado no campo do direito seja o conceito de argumento. Segundo alguns estudiosos e juristas, para o direito, a lógica não se ocuparia da realidade, mas apenas da validade ou não dos argumentos. Estes, não podem ser considerados falsos ou verdadeiros, mas tão somente válidos ou não válidos. Pudemos notar, a esse propósito, uma pequena, mas relevante confusão terminológica na definição de certos autores, como por exemplo, Klug (1961), Kelsen (1986), ou Nascimento (1991), ao utilizarem as expressões argumento válido e argumento consistente, como se fosse correto atribuir às duas expressões o mesmo significado.

É importante salientar, entretanto, que os autores consultados não diferem radicalmente na definição própria do que seja um argumento. De uma série de proposições iniciais, chamadas premissas, deve se chegar a uma conclusão, através de uma inferência que obedeça rigorosamente aos três princípios fundamentais da lógica clássica, os princípios da não contradição, da identidade e do terceiro excluído.

Em relação a esses princípios, em linhas gerais, autores como Costa (1999), Mates (1968) e Salmon (1987) formulam os mesmos de maneira bastante simples. O princípio da não contradição, em linguagem natural seria expresso pela sentença: "uma proposição não pode ser, simultaneamente, verdadeira e falsa", ou, em linguagem simbólica:  $\sim(p \dot{\cup} \sim p)$ . Para o princípio do terceiro excluído: "uma proposição ou é verdadeira, ou é falsa", ou, em linguagem simbólica,

$(p \dot{\cup} \sim p)$ . E para o princípio da Identidade: "o que é, é e o que não é, não é", ou então, na linguagem simbólica:  $p = p$  e  $\sim p = \sim p$ .

## ANTINOMIAS E LACUNAS

Acerca das limitações quanto à utilização de recursos da lógica, um teórico da filosofia do direito defende que

a única certeza emanada da lógica é a de que, sendo verdadeiro o antecedente e válida a inferência, será verdadeira a conclusão. Nada mais. A utilização dos recursos lógicos, por conseguinte, deve ser feita com permanente atenção a este seu limite (COELHO, 1997, p. 33).

Consideramos necessário, de fato, que devemos compreender as limitações das relações entre esses dois campos. Entretanto, vemos mais possibilidades de entrelaçamentos, além da simples validação e utilização do argumento citado. Ponderamos que existem alguns outros aspectos a serem explorados nas relações entre as duas áreas. A coerência e a consistência de um sistema jurídico, por exemplo, podem ser melhor analisadas e promovidas com o uso da lógica matemática. Segundo Kelsen (1986) há, de fato, apenas duas espécies de situação no direito, que comprometem o rigor e a logicidade do sistema. Tais situações são denominadas antinomias e lacunas. Por antinomia entende-se o conflito entre normas do mesmo ordenamento e por lacuna, a ausência de norma para a disciplina de certo caso.

Dessa forma, podemos observar nestes dois casos a relação entre as duas áreas do conhecimento, já que a eventualidade de uma antinomia iria contra o princípio da não contradição, pois haveria duas normas antagônicas em relação a um dado acontecimento. Por outro lado, a ocorrência de uma lacuna poderia ser caracterizada como a não observância do princípio do terceiro excluído, pois que o acontecimento em questão não seria considerado nem legal (verdadeiro) e nem ilegal (falso).

## PROPOSIÇÕES CATEGÓRICAS

Entre as contribuições para a construção do direito enquanto sistema lógico, é digno de interesse considerar a relação devida ao pensador italiano Norberto Bobbio, entre o quadro de proposições categóricas da lógica clássica com um esquema por ele designado de quadro lógico deôntico.

A partir das Proposições Categóricas de Aristóteles, apresentados no quadro da figura 1, o teórico Norberto Bobbio (1965) estabelece uma relação efetiva entre estas proposições categóricas e o sistema jurídico, em um quadro lógico-deôntico. O autor considera três modos operados pelos enunciados jurídicos: obrigatório, permitido e vedado. Na atual legislação

brasileira, algumas condutas obrigatórias seriam, por exemplo, apresentar-se ao serviço militar (para homens), utilizar cinto de segurança em automóveis e se manter quite com a justiça eleitoral. No mesmo caso, matar, ultrapassar em faixa contínua e roubar são condutas vedadas, ou proibidas. Por fim, há uma série de exemplos de condutas permitidas, para as quais a lei não se pronuncia: chorar, cantar, tomar banho, etc. Para enunciados que consideram obrigatório um comportamento  $p$ , o autor utiliza a notação  $O(p)$ ; para os que o consideram permitido,  $P(p)$ ; finalmente, para enunciados que consideram um comportamento  $p$ , proibido, ou vedado, utiliza-se a notação  $V(p)$ . Cumpre notar as seguintes relações:

1-  $O(p) = V(\sim p) = \sim P(\sim p)$ , ou seja, haver uma conduta obrigatória equivale a dizer que é proibido não exercer essa conduta (e também que não é permitido não segui-la);

2-  $V(p) = O(\sim p) = \sim P(p)$ , ou seja, dizer que um comportamento é proibido é o mesmo que afirmar que é obrigatório não ter esse comportamento (e também que não é permitido portar-se dessa maneira);

3-  $P(p) = \sim O(\sim p) = \sim V(p)$ , isto é, afirmar que uma conduta é permitida é igual a dizer que não é obrigatório não seguir essa conduta, e também que não é proibido segui-la e, por fim,

4-  $P(\sim p) = \sim O(p) = \sim V(\sim p)$ , que representa o fato de que, se é permitido não fazer alguma coisa, não é obrigatório fazê-la, também não sendo proibido não fazê-la.

A partir daí, o autor constrói um quadro que guarda notável semelhança com aquele utilizado no caso das proposições categóricas de Aristóteles, envolvendo os quantificadores da lógica clássica:

Figura 2: Relações entre Modos Jurídicos.

<b><math>O(p)</math></b>	c o n t r á r i o s				<b><math>V(p)</math></b>
sub	con			con	sub
al		tra	tra		al
ter		di	di		ter
nos	tórios			tórios	nos
<b><math>P(p)</math></b>	s u b c o n t r á r i o s				<b><math>P(\sim p)</math></b>

Fonte: Autor, 2015.

## A SUPERAÇÃO DE ANTINOMIAS E LACUNAS. SILOGISMOS E IMPLICAÇÕES

Segundo Bobbio (1965), uma antinomia só seria possível em três dos caminhos desse quadro, nas duas diagonais e na horizontal superior.



Em relação a isso, observamos que a superação destas antinomias ocorre atualmente, no caso brasileiro, obedecendo a três critérios, chamados de hierárquico, em que uma instância de maior abrangência tem prioridade, em relação a uma instância de menor abrangência – um tribunal federal, por exemplo, possui mais força que um tribunal municipal – de especialidade, situação em que um caso da esfera criminal, por exemplo, deve obedecer antes às leis do Código Penal que aos princípios do Código Civil e, por fim, cronológico, em que as normas mais recentes tem preferência em relação às leis mais antigas. Cumpre ressaltar que, em relação a esses três critérios, ainda há a precedência dos dois primeiros, que exercem uma influência maior que o terceiro.

Quanto à possibilidade da ocorrência de lacunas, temos alguns aspectos a considerar. Em princípio, qualquer que seja o comportamento  $p$ , seria necessário que houvesse uma norma que o proibisse ou o obrigasse, para que se esteja de acordo com o princípio do terceiro excluído. Alguns teóricos defendem uma delimitação de espaços jurídicos, em que se designaria um espaço jurídico pleno, que contenha todos os procedimentos referidos pelas normas do direito (os obrigatórios e os vedados), e um espaço jurídico vazio, que reuniria as demais condutas. Conclui-se, a partir daí, que certos comportamentos seriam irrelevantes no universo do direito. Outro aspecto interessante é dado justamente pelo caso da Constituição Federal do Brasil, que contém uma norma geral exclusiva, impossibilitando as lacunas. De acordo com o direito brasileiro atual, ninguém é obrigado a fazer ou deixar de fazer algo senão em virtude da lei. Portanto, se não existir lei obrigando ou proibindo certa conduta, ela é permitida. Como então se pode falar em lacunas?

Dentro desse contexto, vale citar a Lei de Introdução às Normas do Direito Brasileiro, de 2010, que amplia o campo de aplicação da antiga Lei de Introdução ao Código Civil Brasileiro, de 1942, mantendo, entretanto, em seu artigo 4º, que "quando a lei for omissa, o juiz decidirá o caso de acordo com a analogia, os costumes e os princípios gerais de direito" (BRASIL, 2010, p. 01).

Segundo autores como Nascimento (1991) e Villanova (1976), invariavelmente, a ocorrência de lacunas é resolvida por meio de uma analogia com algum caso que o juiz considere assemelhado. Podemos comparar três categorias de silogismos a partir daí:

Tabela 1: Silogismos.

	<b>silogismo lógico</b>	<b>silogismo jurídico</b>	<b>silogismo jurídico por analogia</b>
Premissa 1	S é M	S deve ser M	S deve ser M
Premissa 2	M é P	M deve ser P	M deve ser semelhante a P

Conclusão

S é P

S deve ser P

S deve ser P

Fonte: Autor, 2015.

Podemos observar, no quadro descrito, uma clara diferença no caso da analogia, pois ‘M’ e ‘semelhante a M’ não significam a mesma coisa, trazendo uma ambiguidade que não pode ser admitida em um silogismo que se considere válido dentro do universo da lógica clássica, mas que pode ser admitido no direito.

Por fim, gostaríamos de citar um dos primeiros teóricos da filosofia jurídica que se ocuparam deste tema, o das relações possíveis entre a Lógica e o Direito, o professor Ulrich Klug (1961), da Universidade de Heidelberg, que revela, em seus estudos, uma acentuada preocupação com a ambiguidade da implicação. O teórico considera que existiriam três tipos que podemos chamar de implicação. O primeiro seria o que ele designa implicação extensiva, expressa na fórmula (sempre que... então), o segundo, a implicação intensiva (apenas se... então) e a chamada implicação recíproca (se e apenas se... então). Teríamos, de acordo com Klug, as seguintes tabelas verdade:

Tabela 2: Tabela Verdade de Conectivos.

		<b>implicação extensiva</b>	<b>implicação intensiva</b>	<b>implicação recíproca</b>
<b>p</b>	<b>q</b>	<b><math>p \rightarrow q</math></b>	<b><math>p \Rightarrow q</math></b>	<b><math>p \leftrightarrow q</math></b>
<b>V</b>	<b>V</b>	V	V	V
<b>V</b>	<b>F</b>	F	V	F
<b>F</b>	<b>V</b>	V	F	F
<b>F</b>	<b>F</b>	V	V	V

Fonte: Autor, 2015.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

É necessário afirmar que, evidentemente, não pretendemos esgotar o assunto das relações entre a lógica matemática e o direito e de suas implicações para o ensino de ambas as áreas, até mesmo porque há questões que não puderam ser devidamente aprofundadas devido ao fato de que algumas das interações têm sido discutidas atualmente no bojo das lógicas não clássicas, assunto que não tivemos como intenção tratar neste capítulo. Ainda assim, o propósito desse texto é unicamente o de apontar como podem ser promissores o estudo e a análise das relações entre áreas diferentes, mas ligadas por alguns aspectos comuns a ambas e de como esse estudo pode ser produtivo para o ensino das disciplinas ou áreas envolvidas. O desenvolvimento deste trabalho vem exatamente no sentido de expor alguns dos possíveis caminhos nesse domínio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**BLANCHÉ, Robert.** História da Lógica de Aristóteles a Bertrand Russel. **Lisboa: Edições 70, 1985.**

**BOBBIO, Norberto.** Derecho y Lógica. **Cidade do México: Centro de Estudio Filosóficos de Universidad Autónoma de México, 1965.**

**BRASIL.** Lei nº 12.376, de 30 de dezembro de 2010. “Lei de Introdução às normas do Direito Brasileiro”. **Brasília, DF, Diário Oficial da União, 31 de dezembro de 2010.**

**COELHO, Fábio Ulhoa.** **Roteiro de Lógica Jurídica.** São Paulo: Max Limonad, 1997.

**COSTA, Newton Carneiro Affonso da.** O Conhecimento Científico. **São Paulo: Discurso Editorial, 1999.**

**ECO, Umberto.** A Busca da Língua Perfeita. **Bauru: Editora da Universidade do Sagrado Coração, 2001.**

**KELSEN, Hans.** Normas Jurídicas e Análise Lógica. **Porto Alegre: Editora Sergio Fabris, 1986.**

**KLUG, Ulrich.** **Logica Juridica.** Caracas: Publicaciones de la Facultad de Derecho de la Universidad Central, 1961.

**MATES, Benson.** Lógica Elementar. **São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1968.**

**NASCIMENTO, Edmundo Dantés.** **Lógica Aplicada à Advocacia.** São Paulo: Saraiva, 1991.

**RUSSEL, Bertrand.** História da Filosofia Ocidental, Livro Terceiro. **São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1967.**

**SALMON, Wesley C.** Lógica. **Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.**

**VILLANOVA, Lourival.** **Lógica Jurídica** São Paulo: José Bushtsky, 1976.

# CAPÍTULO 25

## CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ARGILAS VERMICULITA E ESMECTITA (VERDE LODO) NA ADSORÇÃO DE CORANTES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

DOI: 10.47402/ed.ep.c202150825966

[Ângela da Costa Nogueira](#), Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Thianne Silva Batista Barbosa](#), Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Thiago Rodrigo Barbosa Barros](#), Doutorando em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

[Meiry Glaucia Freire Rodrigues](#), Professora Doutora da Unidade Aca Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

### RESUMO


O processo de separação por adsorção como alternativa de tratamento de efluentes apresenta ampla aplicabilidade, principalmente devido ao uso de argilas como materiais adsorventes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção das argilas vermiculita e esmectita (verde lodo) como adsorventes de corantes, presentes em efluentes têxteis de uma tinturaria de jeans azul. Para ensaios de banho finito foi realizado um planejamento experimental fatorial  $2^2$ , em que, tiveram como variáveis independentes as quantidades dos materiais adsorventes e o pH do meio, e como variável resposta o percentual de remoção do corante. As argilas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), pelas análises termogravimétrica (TG) e por espectrometria de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). De acordo com os resultados obtidos do planejamento, a argila vermiculita apresentou 91% de remoção do corante durante o ensaio 1. Sob as mesmas condições de ensaio, observou-se maior desempenho para argila esmectita (verde lodo) que removeu aproximadamente 99% do corante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorventes de baixo custo, Argila vermiculita e esmectita, Efluentes têxteis, Remoção de corantes

### INTRODUÇÃO

No que diz respeito ao impacto das indústrias têxteis no meio ambiente a nível mundial, estima-se que, em comparação com qualquer outro setor industrial, as indústrias têxteis consomem cada vez mais água nos processos produtivos, o que se refere a cerca de 200 L de água por kg de tecido ao dia. Grande parte deste efluente é liberado durante o processo de tingimento e acabamento do tecido (SINGARE et al., 2019).

Assim como outras indústrias geradoras de efluentes, muitas vezes, essa água retorna para o meio ambiente sem prévio tratamento (HOPPER, 2007). Por sua vez, quando liberado, é fortemente poluído e contém substâncias químicas tóxicas como, principalmente, os corantes.



Os corantes são compostos orgânicos coloridos baseados em diferentes grupos funcionais. E são classificados de acordo com a fixação nos substratos. Corantes ácidos são geralmente usados para tingimento de nylon. Corantes básicos bastante utilizados na indústria de papel e medicamentos, são solúveis em água e são chamados de corantes catiônicos. Já os insolúveis geralmente usados em fibras acrílicas, também são conhecidos por corantes não-iônicos (KAUSAR et al., 2018).

Diversas técnicas têm sido aplicadas para remover corantes das águas residuais, incluindo adsorção, oxidação química, degradação eletroquímica e processos avançados de oxidação (MOUNTASSIR et al., 2015). O processo de separação por adsorção, como alternativa para esses tratamentos, apresenta características vantajosas em relação a outros métodos, como o baixo custo operacional e grande variabilidades de materiais que podem ser utilizados como adsorventes (KAROGLU, DOGAN e ALKAN 2010). Vários estudos têm relatado minerais argilosos como melhores materiais adsorventes devido à sua estabilidade mecânica, capacidade de troca de cátions e grande área superficial, o que aumenta a disponibilidade de sítios para adsorção (SHARMA et al., 2019; ABIDI et al., 2015; VERMA et al., 2012).

Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas. Podem ser classificadas em grupos distintos com base nas semelhanças em sua composição química e na estrutura cristalina (SANTOS 1992).

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) publicou uma série de artigos usando argilas brasileiras para remoção de corantes (ROCHA et al., 2015; SOUZA et al., 2016; BARBOSA et al., 2017; ROCHA et al., 2016; ARAÚJO et al., 2018; ARAÚJO et al., 2018a; SOUSA et al., 2018; BARBOSA et al., 2019; ARAÚJO et al., 2018b). Diante o exposto, o presente trabalho possui o objetivo de avaliar a capacidade de remoção de corantes das argilas vermiculita e esmectita (verde lodo) utilizando o processo de separação por adsorção.

## **METODOLOGIA**

A argila esmectita (verde lodo) foi fornecida pela BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A., Campina Grande, Paraíba, Brasil. A argila vermiculita foi obtida nas minas da região de Santa Luzia, no estado da Paraíba, Brasil. As argilas vermiculitas e esmectita foram utilizadas

neste estudo em seus estados naturais (*in natura*). Para garantir o mesmo tamanho e a mesma superfície de contato foram submetidas ao processo de peneiramento com granulometria de 200 mesh (0,074 mm). O efluente têxtil foi fornecido pela Blue Jeans Dyehouse localizada no Distrito Industrial de Campina Grande, Estado da Paraíba, Brasil.

### CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.

Difração de raios-X: Um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  foi usado usando o método do pó. A velocidade de varredura foi de  $2 (2\theta) / \text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 2 a  $50^\circ$ . Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX): A composição química foi calculada por espectrofotômetro de dispersão de energia de raios-X Shimadzu EDX-700 (EDX). Análise termogravimétrica (TG): Foi utilizado um analisador termogravimétrico TGA-51 Shimadzu em atmosfera de nitrogênio, acoplado a um computador monitorado pelo programa TA-60 WS Collection Monitor. As amostras foram analisadas em uma faixa de temperatura de 30 a  $1000^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  e fluxo de ar de  $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ .

### PROJETO EXPERIMENTAL FATORIAL $2^2$

A Tabela 1, apresenta a matriz de ensaios e os níveis reais e codificados para os limites superiores (+1), inferiores (-1) e sendo (0) representando o ponto central do planejamento fatorial  $2^2$ . Duas variáveis independentes foram selecionadas: massa de argila, avaliada na faixa de 0,25 a 0,75 g e pH mantido na faixa de 2 a 6.

**Tabela 1:** Planejamento experimental fatorial  $2^2$ .

Testes	Variáveis	
	Massa da argila (g)	pH
1	0,25 (-1)	2 (-1)
2	0,25 (-1)	6 (+1)
3	0,75 (+1)	2 (-1)
4	0,75 (+1)	6 (+1)
5	0,50 (0)	4 (0)
6	0,50 (0)	4 (0)
7	0,50 (0)	4 (0)

Fonte: Própria (2021).

Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial  $2^2$  com adição de 3 repetições no ponto central. Para tanto, foi utilizado o software Minitab® 16.0, o



qual possibilitou identificar a influência e interação de cada fator. A variável obtida neste estudo foi a porcentagem de remoção do corante Rem (%).

## EXPERIMENTOS EM BANHO FINITO DE ADSORÇÃO

Inicialmente, 0,5 g de argila foram pesados e dispersos em 50 ml de solução contendo corante. O conjunto (corante têxtil / argila) foi mantido em regime mecânico de 200 rpm por 24 h. Após 24 h, as alíquotas da solução foram retiradas e centrifugadas. As determinações das concentrações finais (Cf) das soluções de corantes foram analisadas pela técnica da espectroscopia na região do ultravioleta, com o uso do equipamento espectrofotômetro UV-1600 Pro-Analysis. O percentual de remoção (%Rem) foi calculada usando a seguinte equação:

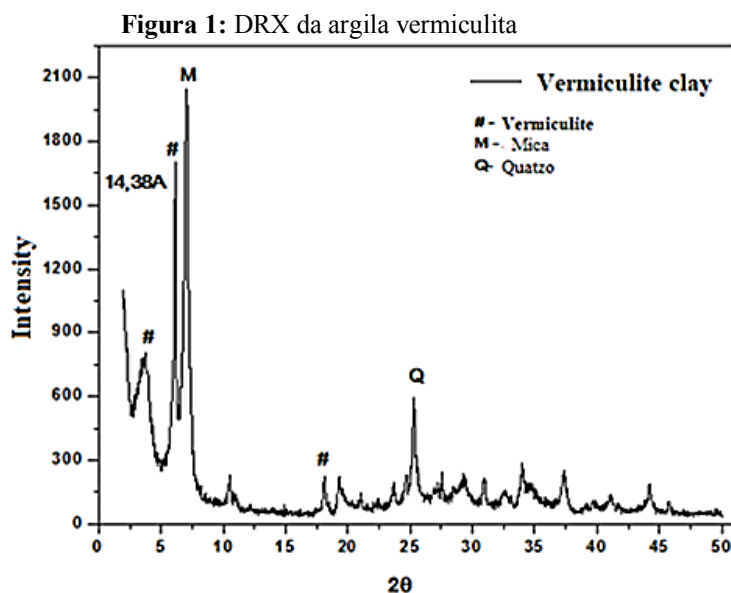
$$\%Rem = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%$$

Em que: Ci (mg/L) é a concentração inicial do corante e Cf (mg/L) é a concentração final de óleo após a remoção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

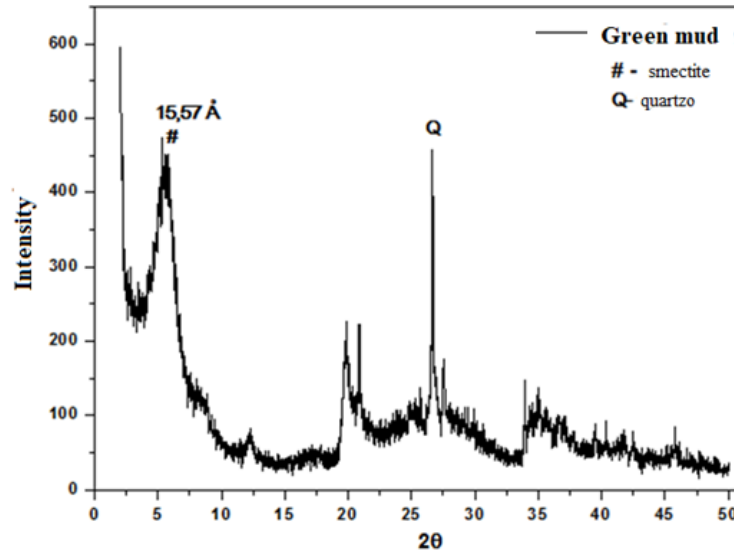
### CARACTERIZAÇÕES DAS ARGILAS

Os resultados obtidos a partir das análises de difração de raios X (DRX) das argilas vermiculita e esmectita (verde lodo) estão representados nas Figuras 1 e 2, respectivamente.



Fonte: Própria (2021).

Figura 2: DRX da argila esmectita (verde lodo)



Fonte: Própria (2021).

De acordo com o difratograma da Figura 1, é possível observar os picos característicos da vermiculita natural em  $2\theta = 6,15^\circ$ , atribuído ao plano (0 0 2), mostrando o espaçamento característico basal  $d = 14,38 \text{ \AA}$ , e em outros picos também característicos desse argilomineral, embora com baixa intensidade (MARCOS et al., 2009; RODRIGUES 2003).

Na Figura 2, observou-se pico característico de argila esmectita (verde lodo) que corresponde  $2\theta = 5,67^\circ$  atribuído ao plano (0 0 1), mostrando o espaçamento característico basal  $d = 15,57 \text{ \AA}$ . Assim como a vermiculita, a verde lodo também apresenta como impurezas o quartzo em  $2\theta = 26,04^\circ$  (HILDEBRANDO et al., 2014; SILVA et al., 2015).

A Tabela 2 mostra os resultados das análises da composição química da vermiculita e da argila esmectita (verde lodo).

Tabela 2: Composição química das argilas

	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	K <sub>2</sub> O(%)
A <sub>1</sub> *	71,32	7,87	12,55	2,99	1,66	1,57
A <sub>2</sub> *	54,49	22,89	13,54	3,16	1,28	2,21

\*A<sub>1</sub> – Vermiculite; \*A<sub>2</sub> – Esmectite (verde lodo).

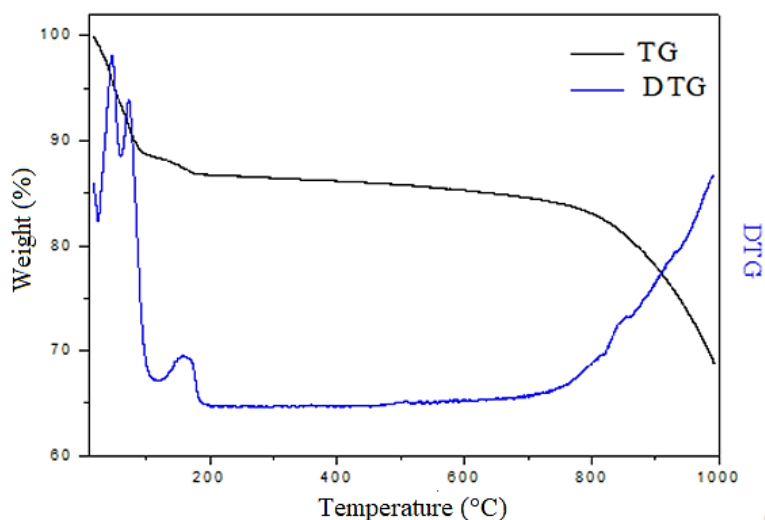
Fonte: Própria (2021).

A análise química da vermiculita natural, conforme a Tabela 2, mostra o elevado teor de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) presente com valor de 71,3 %. Enquanto a argila esmectita (verde lodo) indica um percentual 54,49 de (SiO<sub>2</sub>). Ambas as argilas também apresentam teores apreciáveis de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Já os teores de óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) foram relativamente baixos.

Em seu estado natural, a argila esmectita (verde lodo) tem uma relação de massa  $\text{SiO}_2$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,38$ , o que está de acordo com a formulação teórica de montmorilonitas (3,20). Um alto percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  observado indica uma substituição, de forma isomórfica, do  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica (VASCONCELOS et al., 2013). Esta característica da argila é atribuída a localização geográfica da origem de extração.

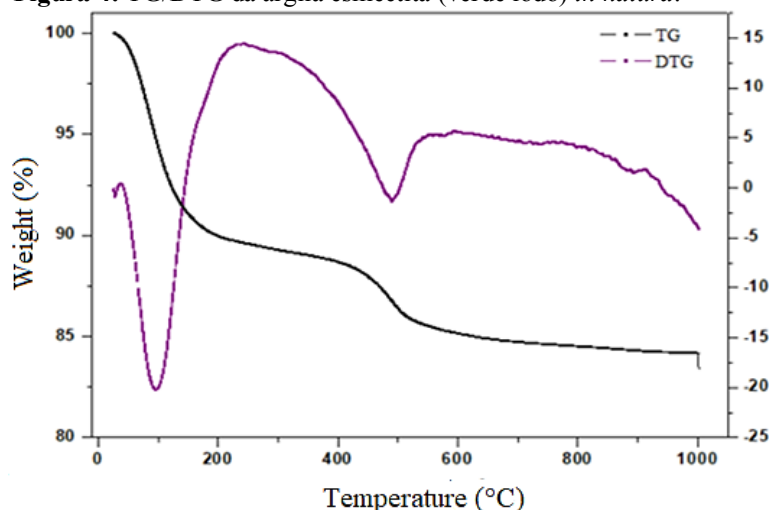
As Figuras 3 e 4, apresentam as análises termogravimétricas (TG e DTG) para as argilas vermiculitas e esmectita (verde lodo), respectivamente.

**Figura 3:** TG/DTG da argila vermiculita *in natura*.



Fonte: Própria (2021).

**Figura 4:** TG/DTG da argila esmectita (verde lodo) *in natura*.



Fonte: Própria (2021).

De acordo com os resultados da termogravimetria, Figura 3, a vermiculita natural apresenta pico exotérmico e endotérmicos com perdas de massa de 10-12 %, que variam entre 35-100 °C, relacionados à liberação de moléculas de água fisissorvida na superfície da argila

entre as folhas de silicato. A segunda perda, entre 160-200 °C, apresenta pico endotérmico com perda de massa de 5%, este pode estar relacionada à ligação de moléculas de água de hidratação; A terceira perda a cerca de 845°C, com pico endotérmico, que pode estar associada ao processo de desidroxilação do material (SILVA et al., 2007).

Na Figura 4, a análise termogravimétrica da esmectita (verde lodo) indica o primeiro pico exotérmico, com uma perda de massa em torno de 10 %, está associado à eliminação de água adsorvida (desidratação) e o segundo pico, logo acima de 200 °C, com perda de aproximadamente 3%, é atribuído à desidratação de água adsorvida por cátions metálicos, como Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. A inflexão sobre a faixa de temperatura 450 °C a 500 °C é atribuído à remoção de substâncias orgânicas residuais (SILVA et al., 2007).

### PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2<sup>2</sup>.

Os resultados obtidos para a variável resposta do planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> aplicado ao sistema de remoção de corantes têxteis com as argilas vermiculita e esmectita (verde lodo), estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Percentuais de remoção do corante nas argilas vermiculita e esmectita (verde lodo)

Ensaio	Vermiculita (% Rem)	Esmectite (verde Lodo) (% Rem)
1	91,41	98,84
2	88,29	87,75
3	91,36	96,11
4	77,89	79,02
5	85,72	90,41
6	87,79	91,10
7	86,38	90,87

Fonte: Própria (2021).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, verifica-se que, quanto menor o pH do efluente, melhor a percentagem de remoção. Para argila vermiculita o percentual de remoção é praticamente o mesmo nos ensaios 1 e 3 com um percentual de 91,41% e 91,36%, cujo pH é igual a 2 e massa de argila igual a 0,75g e 0,25g, respectivamente. Neste caso, podemos afirmar que a quantidade de argila não influenciou na remoção do corante.

Para a argila esmectita (verde lodo) os melhores percentuais de remoção foram obtidos nos ensaios 1 e 3, com valores de 98,84% e 96,11%, para o pH igual a 2 e quantidades de argila

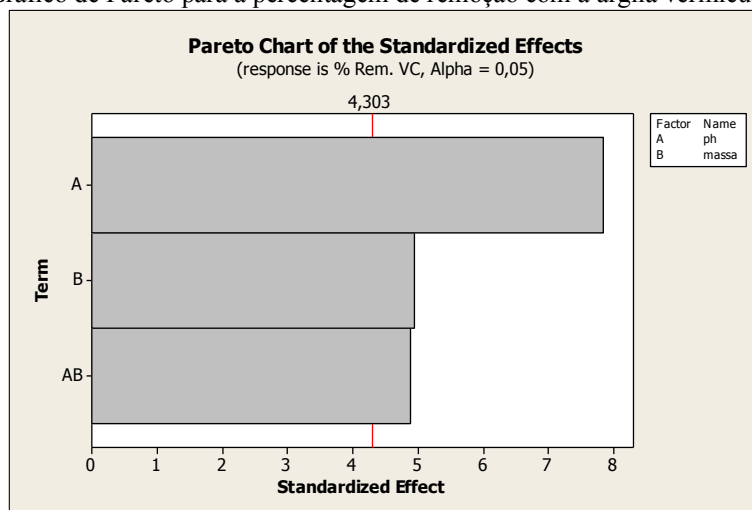
igual a 0,75g e 0,25g, respectivamente. Para este experimento podemos observar que a quantidade de argila influenciou na remoção do corante têxtil.

Diante dos resultados da caracterização apresentados, as duas argilas estudadas (vermiculita e verde lodo) da Paraíba apresentam características distintas, como composição química e estrutura. Essas características influenciarão os resultados de remoção do corante têxtil, conforme mostrado na Tabela 3. Dessa forma, verificou-se que a argila esmectita (verde lodo) apresentou valores percentuais de remoção superiores aos valores encontrados para a argila vermiculita.

## INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS EM ESTUDO

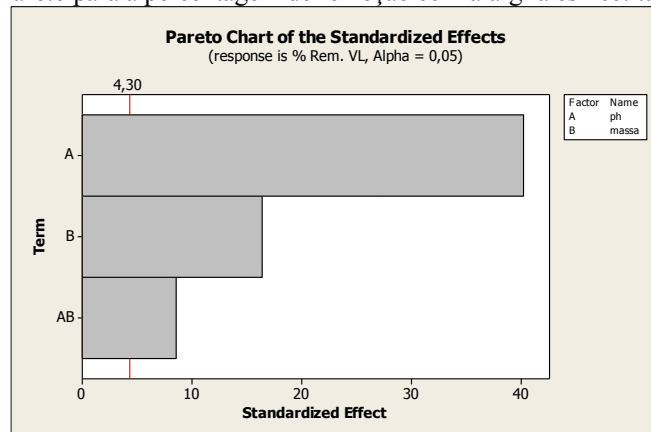
As Figuras 5 e 6, a seguir, mostram os diagramas de Pareto dos efeitos dos fatores A (pH), B (massa da argila) e da interação AB sobre a variável resposta do planejamento fatorial.

**Figura 5:** Gráfico de Pareto para a percentagem de remoção com a argila vermiculita *in natura*.




Fonte: Própria (2021).

**Figura 6:** Gráfico de Pareto para a percentagem de remoção com a argila esmectita (verde lodo) *in natura*.



Fonte: Própria (2021).



Analisando a Figura 5 é perceptível tanto a significância dos efeitos principais, como de sua interação. Observa-se também que o pH apresentou maior efeito sobre a variável resposta. Nota-se também que o fator B e a interação AB apresentaram a mesma significância no processo. Na Figura 6, também ocorre uma significância tanto dos efeitos principais como de sua interação, destacando-se a significância da variação do pH. No entanto, observa-se também que o fator B apresentou efeito maior que a interação dos fatores.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante as caracterizações das argilas, foi possível identificar por meio dos difratogramas à presença dos picos característicos dos argilominerais que compõem as argilas *in natura*. Com as análises de composição química, obteve-se que o percentual de sílica na argila vermiculita encontra maior que a argila esmectita (verde lodo). Com relação aos TG's, notou-se presença de picos exotérmicos e endotérmico, com perdas de massa significante, distribuídos durante o aumento da temperatura.

A argila denominada de verde lodo da classe esmectita apresentou um percentual de remoção melhor que a argila pertencente a classe da vermiculita.

Verificou-se que as melhores condições de remoção foram obtidas em meios ácidos e com a maior quantidade em massa das argilas. Contudo, confirmou-se que as argilas podem ser vastamente aplicadas em processos de remoção da coloração de efluentes, pois indicaram elevados percentuais de remoção.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – (PPGEQ). À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Ao Laboratório de Novos Materiais (LABNOV). A todos que contribuíram para construção do presente estudo.

## REFERÊNCIAS

ABIDI, N.; ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; BEREZ, A.; JRAD, A.; SCHÄFER, G.; GHAZI, G.; SEMHI, K.; TRABELSI-AYADI, M. Treatment of dye-containing effluent by natural clay. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 432-440, 2015

ARAÚJO, M. E. B.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Adsorção dos corantes reativos amarelo e vermelho utilizando a zeólita NAY**. In Anais do 3º Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Paraíba; 2018.

ARAÚJO, M. E. B.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo experimental sobre o comportamento adsorptivo dos corantes reativos vermelho BF-4B, amarelo BF-35 e azul**



**BF-5G na argila chocobofe.** In: 2º Workshop Internacional sobre água no semi-árido brasileiro, Paraíba, 2018b.

ARAÚJO, M. E. B.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Tratamento de efluentes têxteis utilizando o processo de separação por membrana cerâmica de baixo custo.** In 3º Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, Paraíba, 2018a.

BARBOSA, A. S.; MONTEIRO, G. S.; ROCHA, L. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Remoção do corante reativo vermelho por adsorção utilizando argilas branca e vermelha. **Revista de gestão e Sustentabilidade ambiental**, v. 8, p. 539-561, 2019.

BARBOSA, A. S.; ROCHA, L. N.; MONTEIRO, G.; RODRIGUES, M. G. F. **Estudo do equilíbrio de adsorção de corantes reativos utilizando argila vermelha.** In: 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, 2017.

HILDEBRANDO, E. A.; SILVA-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R.F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila Esmectita Zn-Estevensita. **Cerâmica** v. 60, p. 273-278, 2014.

HOPPER, D. P. Tratamento de efluentes de indústria têxteis utilizando processos oxidativos avançados. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

KAROGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, v. 256, p. 154-156, 2010

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z. H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay. A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

MARCOS, C.; ARANGO, Y. C.; RODRÍGUEZ, I. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 398-378, 2009.

MOUNTASSIR, Y.; BENYAICH, A.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M. Potential use of clay in electrocoagulation process of textile wastewater: Treatment performance and flocs characterization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2900-2908, 2015.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; MONTEIRO, G.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Influência do pH na remoção de corantes reativos utilizando argilas como adsorventes.** In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto Seguro, 2015.

ROCHA, L. N.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Remoção do corante vermelho BF-4B em sistema contínuo utilizando argilas esmectíticas.** In: XI Encontro brasileiro sobre adsorção, Aracaju, 2016.

RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic Characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, v. 49, p. 146-150, 2003.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2vol. São Paulo: Edgard Blücher Ltda Ed; 1992.

SHARMA, A.; SYED, Z.; BRIGHU, U.; GUPTA, A. B.; RAM, C. Adsorption of textile wastewater on alkali-activated sand. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 23-32, 2019.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA, F. M. N.; DA SILVA, E. L.; DOS ANJOS, I. F.; FONTGALLAND, G.; RODRIGUES, M. G. F. Characterization of natural clay vermiculite, expanded by indirect method for energy and microwave. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 36-39, 2015.

SINGARE, P. U. Fluidized aerobic bio-reactor technology in treatment of textile effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

SOUSA, A. K. F.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação da remoção do corante azul BF-5G utilizando argila chocobofo natural**. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado, 2018.

SOUSA, A. K. F.; LIMA JUNIOR, G. E.; SEVERO, W. K. G.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Avaliação do pH na remoção do corante azul 5G utilizando a argila chocobofo ativada acidamente**. In: XI Encontro Brasileiro sobre adsorção, Aracaju, 2016.

VASCONCELOS, P. N. M.; LIMA, W. S.; SILVA, M. L. P.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 510-519, 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

# CAPÍTULO 26

## ACOPLAMENTO ON LINE ENTRE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA (CL-CG)

Adriana Correia de Velosa, Doutora em Química, Pesquisadora, Carnegie Mellon University

### RESUMO

Técnicas cromatográficas multidimensionais como o acoplamento on line CL-CG são excelentes ferramentas para análise de amostras complexas. O acoplamento da CL com a CG nos permite aproveitar o que há de melhor das duas técnicas. A grande capacidade de amostra e a ampla possibilidade de mecanismos de separação da cromatografia líquida podem usadas na limpeza seletiva, no fracionamento e na preconcentração da amostra. Para a separação final o CG oferece grande eficiência e uma variedade de detectores seletivos. Combinando-se as duas técnicas obtêm-se vários benefícios como: rapidez da análise, quantidade de solvente e o custo da análise são diminuídos. A preparação da amostra, assim como a análise, ocorrem em sistema fechado, geralmente automatizado, onde os riscos de perda de amostra e contaminação são minimizados. Com isso, a confiabilidade e reprodutibilidade da análise são melhoradas. Além disso, efeitos negativos como oxidação pelo oxigênio atmosférico e umidade são eliminados. Uma das principais vantagens do acoplamento CL-CG é que, uma vez que a fração completa que contém a amostra pode ser injetada no CG (volumes de várias centenas de microlitros), nenhum material é perdido, aumentando-se a sensibilidade da análise. Neste capítulo são abordadas as várias interfaces necessárias para a aplicação da técnica CL-CG com respectivos exemplos de aplicação.

**PALAVRAS-CHAVE:** separação, análise química, cromatografia

### INTRODUÇÃO

A principal desvantagem das técnicas cromatográficas é o tempo dedicado para preparação da amostra antes efetuar a injeção. Os métodos de preparação de amostras são, usualmente, a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE). Se se escolhe cuidadosamente o solvente a LLE permite uma boa extração de analitos, mas o método é tedioso e a adequada recuperação dos analitos requer sucessivas extrações, utilizando grandes volumes de solvente. Em comparação com LLE, a SPE é simples, rápida e menos solvente é necessário para extração. Além disso, esses procedimentos são feitos manualmente, sendo não apenas laborioso, mas impreciso, aumentando o risco de contaminação e perda de amostra (Berrueta et al., 1995; Hyotylainen et al., 1997).

Por essas razões, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de procedimentos automáticos rápidos e simples como o acoplamento de técnicas cromatográficas.

O acoplamento de diferentes instrumentos cromatográficos permite a exploração das melhores características de ambos, sendo que o primeiro acoplamento CL-CG foi descrito na literatura em 1980 por Majors, que acoplou um cromatógrafo líquido a um gasoso com injetor de vaporização convencional usando para isso um auto-amostrador (Grob, 1995).

A possibilidade de injeção de grandes volumes de amostra e alto poder de resolução do CL, devido à sua grande diversidade de fases estacionárias, pode ser combinada à alta eficiência de separação e grande sensibilidade dos detectores usados em CG. Isto, aliado ao ganho de tempo e redução do consumo de solventes na automatização do acoplamento, traz grandes vantagens analíticas no caso de se trabalhar com amostras complexas e em grande quantidade. Entretanto, devido aos grandes conhecimentos cromatográficos exigidos no manuseio das interfaces, é necessário um treinamento contínuo da mão-de-obra técnica e especializada (Dugo et al., 2003).

Em síntese, no acoplamento CL-CG o CL é usado como “clean-up” e/ou fracionamento da amostra, enquanto a separação é realizada com eficiência pela cromatografia gasosa.

O acoplamento pode ser realizado tanto para a cromatografia líquida de fase normal (NPLC) quanto para a de fase reversa (RPLC), sendo a de fase normal de mais fácil aplicação. O acoplamento RPLC-CG demanda algumas modificações da técnica, sendo que normalmente o eluente é trocado para um solvente orgânico adequado antes da análise em CG. A escolha entre os vários tipos de interfaces disponíveis para RPLC-CG depende do analito e da natureza do eluente utilizado (Grob, 2000).

Como o acoplamento CL-CG requer a injeção de grandes volumes de amostra, existe a necessidade de remoção seletiva do solvente proveniente do CL deixando-se apenas uma fina banda de soluto na entrada da coluna de separação do cromatógrafo gasoso. Para isto, várias interfaces têm sido desenvolvidas, sendo que as mais empregadas atualmente são a “on-column”, a “loop-type” e a de vaporizadores.

## TIPOS DE INTERFACE DE ACOPLAMENTO

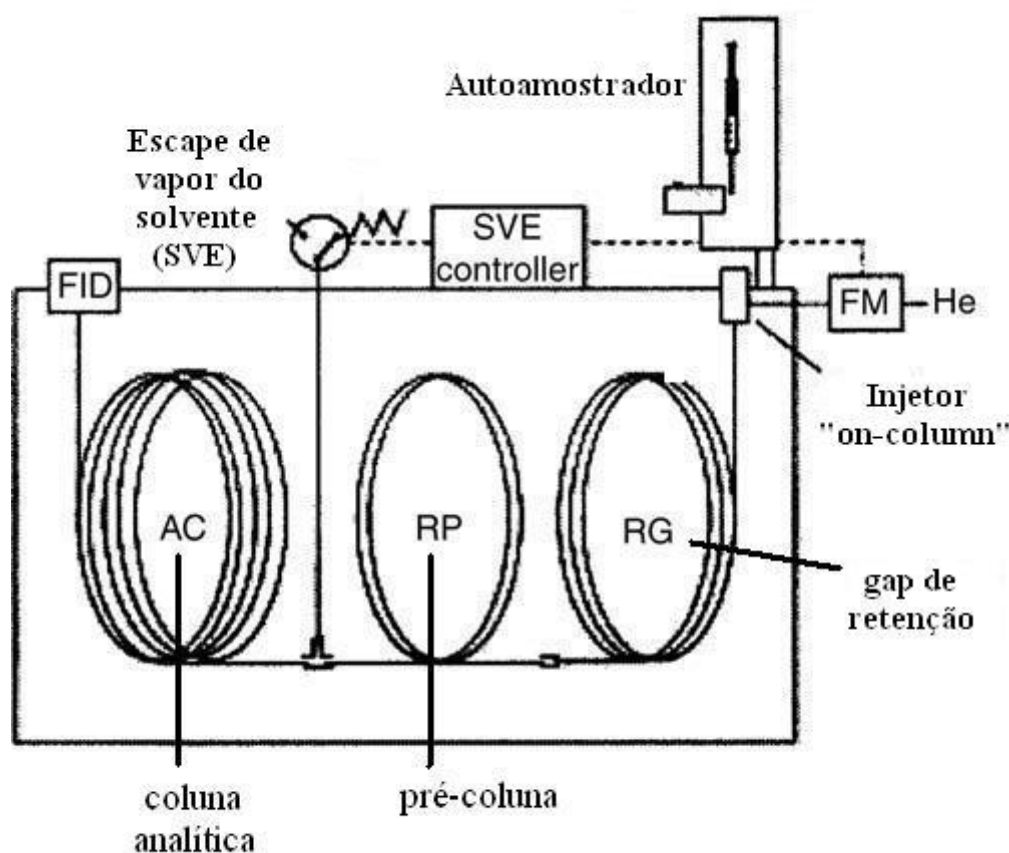
### “On-column” com gap de retenção e evaporação concorrente e parcial do solvente (ECPS)

A técnica de transferência direta na coluna usando um gap de retenção é baseada na aplicação da amostra, via um injetor apropriado, diretamente em uma coluna sem cobertura de fase estacionária (gap de retenção) que pode ter de 5 a 10 m de comprimento, caso não haja evaporação concorrente, ou de 0,5 a 3 m, caso haja evaporação. A evaporação do solvente se dá pela liberação dos vapores através da saída do solvente, que se localiza logo após a pré-

coluna contendo fase estacionária de mesmo material da coluna de separação ou de maior poder de retenção, como mostra a figura 1.

A temperatura de transferência da amostra deve estar abaixo do ponto de ebulição do solvente proveniente do CL, corrigido para a pressão do sistema. Esta técnica permite a análise de compostos altamente voláteis de forma quantitativa devido aos ditos efeitos do solvente, explicados mais à frente.

Se a injeção é realizada sem a evaporação concorrente e parcial, poucos microlitros podem ser injetados. Do contrário, amostras de até 1mL podem ser analisadas.



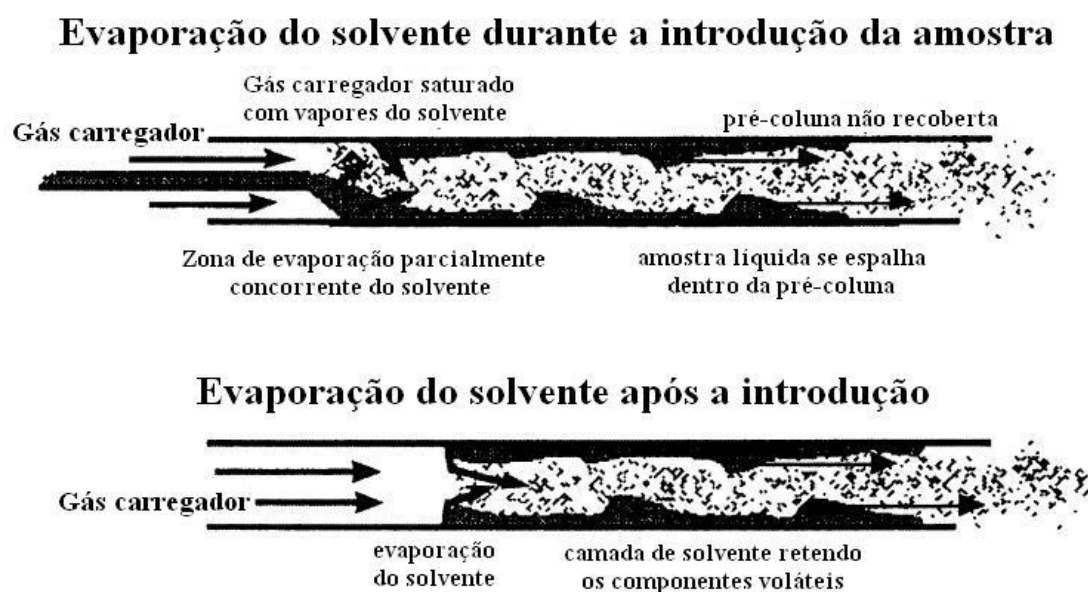
**Figura 1** – Ilustração de um sistema de acoplamento CL-CG com interface “on-column”. Adaptado de Shalliker e Gray (2003).

Quando se usa a ECPS, a velocidade de injeção da amostra é controlada com base no comprimento do gap e nos pontos de ebulição dos analitos. Se o volume da amostra excede a capacidade do gap, deve-se diminuir a velocidade de injeção a um valor levemente superior à taxa de evaporação, de forma que a amostra não invada a coluna de separação e nem perca completamente o solvente, o que levaria à perda também dos analitos mais voláteis.



Após a injeção, os analitos estão espalhados ao longo do gap e, como a evaporação acontece da entrada do gap para o fim (figura 2), qualquer composto que se volatilize acaba por se condensar e se solubilizar na camada de solvente que recobre o gap à frente (efeito do solvente). Daí a necessidade da alta molhabilidade ao gap do eluente proveniente da cromatografia líquida.

Os compostos menos voláteis ficam retidos no gap seco, sendo que a saída de vapor do solvente é fechada pouco antes da evaporação total. Quando se começa a aquecer o sistema, os analitos saem do gap e migram para a pré-coluna.




**Figura 2** – Etapas de evaporação do solvente no processo ECPS onde é possível observar o efeito do solvente na retenção de compostos muito voláteis. Adaptado de Shalliker e Gray (2003).

Porém, devido à presença de fase estacionária nesta, eles acabam se movendo mais vagarosamente, promovendo assim um processo de concentração na entrada da pré-coluna. A este processo denomina-se concentração proporcional à fase (Dugo et al., 2003).

Além dos processos explicados acima, ocorre ainda um terceiro, chamado de captura fria. Neste processo os compostos que alcançam a pré-coluna durante a evaporação acabam por se concentrar devido ao fato de a pré-coluna se encontrar em temperaturas muito baixas para que haja volatilização e mobilidade dos analitos.

Como esta técnica requer que o solvente proveniente do CL consiga molhar o gap de retenção para a formação do filme e a água apresenta baixo poder de molhabilidade, alguns materiais especiais, como por exemplo o Carbowax®, têm sido desenvolvidos para o





recobrimento dos gaps, permitindo assim a utilização do acoplamento para fases reversas de CL (Hyötyläinen and Riekkola, 1998).

Uma solução parcial para esse problema pode ser ainda o uso de um co-solvente com ponto de ebulição maior que o da água e colunas fenil ou cianosilanzadas. Misturas azeotrópicas de água e solvente orgânico, como por exemplo, água e n-propanol (28:72) ou água e acetronitrila (16:84), também conseguem molhar a pré-coluna, permitindo a introdução de água pela técnica do gap de retenção (Dugo et al., 2003; Hyotylainen and Riekkola, 2003).

Quando se utiliza a técnica do gap de retenção com a ECPS deve-se otimizar alguns parâmetros experimentais tais como:

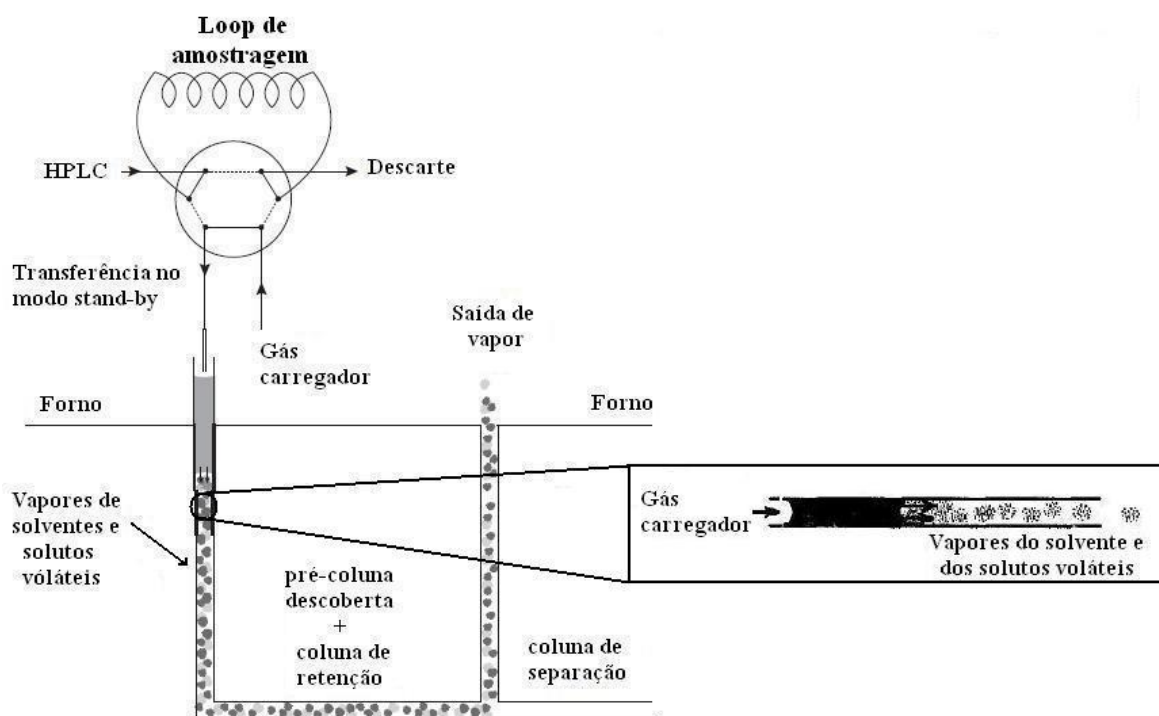
- velocidade de injeção da amostra, que deve ser levemente superior à taxa de evaporação do solvente;
- temperatura do forno durante a transferência, que deve estar abaixo do P.E. do solvente, corrigido pela pressão, para evitar refluxo do solvente no injetor;
- tempo de fechamento da válvula de escape do solvente, que deve ser fechada antes da evaporação total do solvente, mas não tão cedo que leve à um encharcamento da pré-coluna e/ ou coluna.

### **“Loop-type” com evaporação concorrente do solvente**

Nesta técnica a fração a ser injetada é coletada num loop conectado a uma válvula multi-portas, como mostra a figura 3. Girando-se a chave a amostra é levada pelo gás carregador a uma coluna de CG não recoberta, mantida a temperatura igual ou superior ao ponto de ebulição do solvente. Desta forma o líquido pode ser transferido à mesma velocidade em que ocorre a evaporação.

Entretanto, como pode ser observado na figura 3, nesta técnica não há a formação do filme de solvente que retem os analitos voláteis. A evaporação neste caso ocorre na linha de frente do solvente que carrega consigo os analitos, sendo esta uma desvantagem da técnica.

Uma possibilidade de evitar a perda dos voláteis nesta técnica é o uso da adição de pequenas quantidades de um co-solvente de ponto de ebulição maior que o solvente e que, assim como na interface on-column para fase reversa, formaria um filme à frente do vapor, retendo os componentes mais voláteis. Como co-solventes são geralmente usados os alcanos para solventes orgânicos e butóxi-etanol para solventes aquosos.



**Figura 3** – Representação esquemática de uma interface do tipo loop para evaporação concorrente do solvente. Adaptada de Grob, 1995 e Dugo et al. 2003

Esta técnica possui algumas vantagens em relação à anterior, tais como:

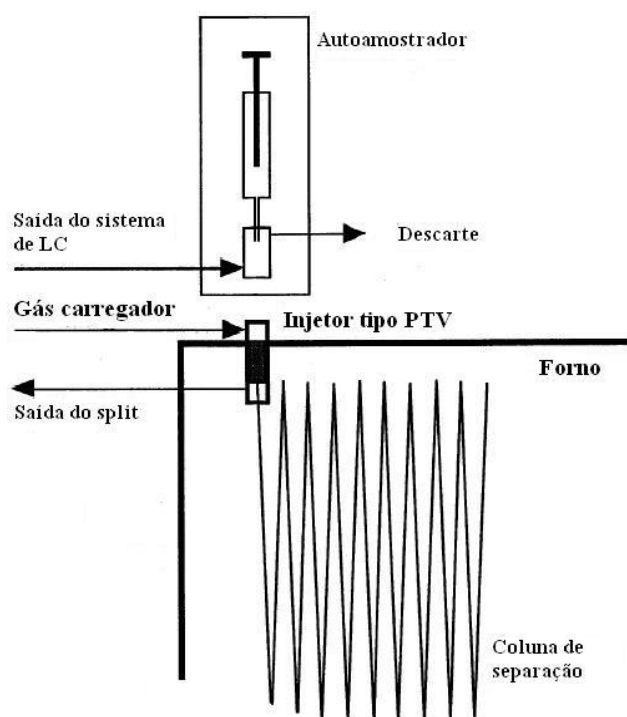
- fácil manuseio;
- permite a transferência de grandes volumes de amostra;
- torna a evaporação do solvente muito eficiente;
- não há a necessidade de que o líquido consiga molhar a superfície da coluna.

Entretanto, como a técnica não é recomendada para compostos altamente voláteis, os primeiros picos finos e confiáveis aparecem em temperaturas entre 40 e 120 °C acima da temperatura de transferência.

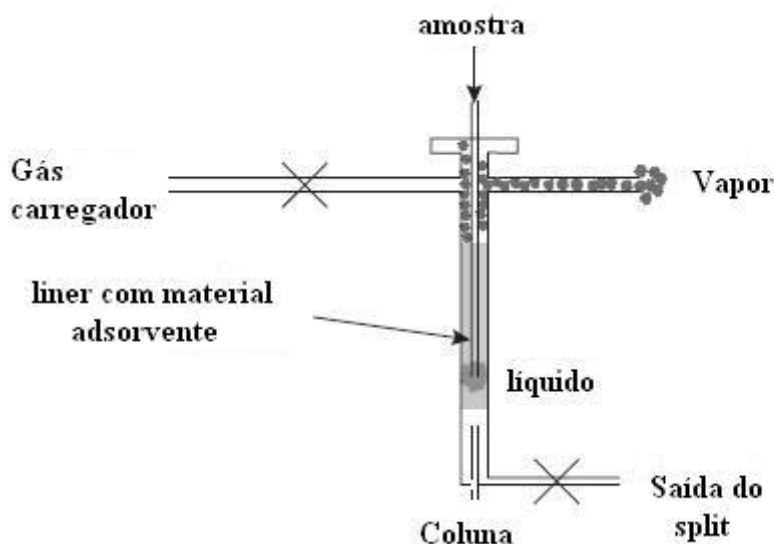
### Vaporizadores

O processo de evaporação do solvente também pode ser feito em câmaras de vaporização com leito empacotado (liners). De fato, existem algumas razões para se preferir o uso destes vaporizadores ao invés das pré-colunas capilares: eles retêm mais líquido por unidade de volume interno; a molhabilidade não é um fator crítico para a retenção do líquido; materiais de empacotamento do liner tipo o Tenax®, que é quimicamente mais estável, possibilitam o uso de solventes aquosos, e; são mais facilmente aquecidos do que as colunas capilares (Grob, 1995).

Os vaporizadores trabalham geralmente num regime de vaporização com temperatura programável, ou PTV (do inglês Programmable Temperature Vaporization), ou com uma câmara quente de vaporização. No caso do PTV (figura 4) pode-se trabalhar de várias maneiras tais como no modo split de solvente, no modo splitless e ainda no modo “overflow” (figura 5). Nos modos split e splitless a amostra é injetada a frio e a evaporação é promovida pela passagem do gás carregador, sendo que os vapores saem pelo split ou pela válvula de escape de solvente (SVE), respectivamente. Já no modo “overflow” a amostra é injetada no liner que se encontra em temperatura igual ou superior à do ponto de ebulição do solvente e sob pressão atmosférica, sem a participação do gás de arraste. Neste caso ocorre a vaporização do solvente que sai pela válvula de purga do injetador(Dugo et al., 2003; Hyotylainen and Riekkola, 2003).



**Figura 4** – Esquema representativo de um vaporizador do tipo PTV com saída em split. Adaptada de Grob 2000.



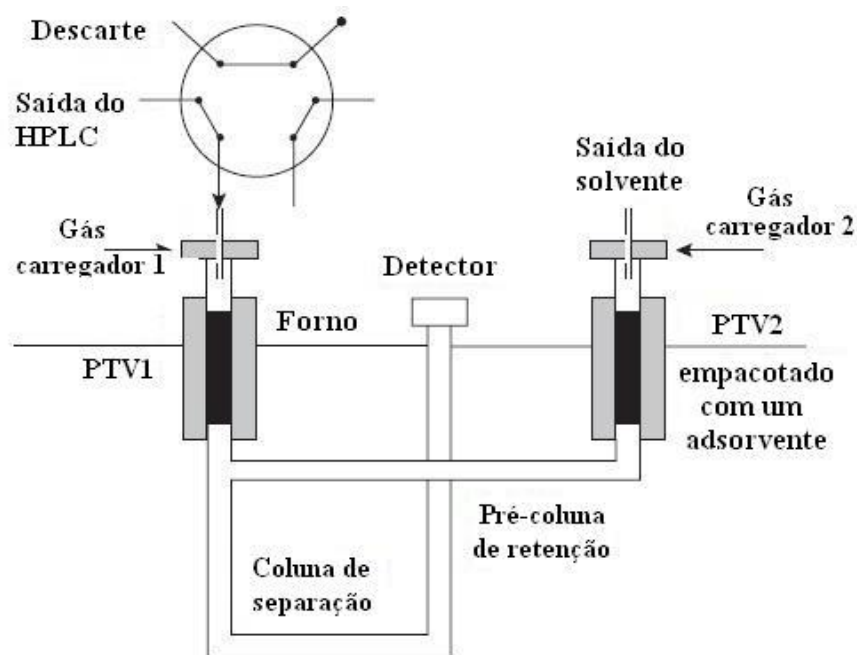
**Figura 5** - Representação do processo de vaporização no regime PTV no modo “overflow”. Adaptada de Dugo et al. 2003.

Após a eliminação do solvente os componentes menos voláteis ficam retidos no liner e, através do aumento programado da temperatura, são transferidos para a coluna de separação.

Este tipo de interface é indicado para amostras que contenham componentes não voláteis, pois estes ficam retidos no liner evitando a degradação da coluna analítica. Já no caso da presença de componentes muito voláteis seu uso não é indicado, pois estes compostos acabam sendo perdidos junto com o solvente.

Uma alternativa para o uso com compostos muito voláteis ou quando o solvente do CL é aquoso e, portanto, requer altas temperaturas de transferência para evitar a recondensação da água, é o sistema “swing” (figura 6).

Neste caso é colocada na saída do solvente uma outra câmara de vaporização tipo PTV, cujo liner é preenchido com material de alto poder de retenção. Quando a temperatura de transferência é muito alta e acaba por volatilizar os componentes muito voláteis, estes ficam retidos no segundo vaporizador (PTV2). Ao término da evaporação do solvente o fluxo de gás que passa pelo PTV1 é desligado e o gás que entra pelo PTV2 começa a correr pelo sistema, empurrando os analitos retidos no liner. Com o aumento da temperatura todos os compostos movem-se então em direção da coluna de separação.



**Figura 6** – Representação da interface vaporizador no regime de transferência PTV do tipo “Swing”.  
Adaptada de Dugo et al 2003

As vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de transferência no acoplamento CL-CG são listadas na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1:** Comparação das técnicas de transferência para acoplamento CL-CG\*.

	<b>On-column</b>	<b>Loop-type</b>	<b>Vaporizador</b>
<b>Satisfação para amostras aquosa</b>	Pobre	Bom	Bom
<b>Faixa de temperatura</b>	> 90-110	> 240	>170
<b>Volume de transferência</b>	De 50-200µL	100-200 µL	Até mL
<b>Desvantagem</b>	Dificuldades com a estabilidade do gap de retenção	Apenas para analíticos com alto ponto de ebulição	Apenas para analíticos com alto ponto de ebulição
<b>Vantagens</b>	Satisfatório para analíticos voláteis	Injeção de grandes volumes	Tolerável para frações sujas e para grandes volumes

\*Dados adaptados de (Hyötyläinen and Riekkola, 1998).

Quando o solvente proveniente do CL é aquoso, além das modificações citadas nas técnicas de transferência, existem as transferências indiretas do solvente ao sistema CG.

## Técnicas indiretas de transferência de solventes aquosos

Existem três maneiras indiretas usadas para introdução de solventes aquosos em CG: extração em fase sólida (SPE), extração líquido-líquido on-line (ELL) e coluna de retenção tubular aberta (OTT)(Dugo et al., 2003; Hyotylainen and Riekkola, 2003).

Um método para acoplamento RPCL a CG sem introdução de água no CG usa pré-colunas ou cartuchos de SPE. Uma grande quantidade de solução aquosa contendo os analitos passa através de uma pré-coluna para concentração do soluto. Então a coluna é purgada com um gás inerte para a remoção de água e os analitos são eluidos por um solvente orgânico. Uma desorção térmica pode ser também executada, sendo que a saída do SPE deve estar conectada diretamente ao sistema de CG. O material usado para empacotar o cartucho, neste caso, deve ser resistente a altas temperaturas, muito diferente dos materiais empregados comumente em SPE. Tenax® é uma boa fase estacionária devido à sua alta estabilidade térmica, adequado poder de retenção de analitos e baixa interação com água.(Dugo et al., 2003).

Um outro método para a mudança de solvente é a extração líquido-líquido (LLE). Na LLE automatizada o solvente orgânico é injetado via um pequeno segmento na amostra aquosa, que flui através de um tubo de sílica fundida de diâmetro pequeno. Após a extração, a separação das fases é alcançada usando um tubo em T, uma membrana semipermeável de PTFE ou um separador de fases tipo sanduíche.

A análise de compostos orgânicos de amostra aquosa é ainda possível usando-se uma coluna de retenção tubular aberta (OTT). A extração de amostras aquosas é executada em coluna capilar com uma fina fase estacionária (tipicamente 5-100  $\mu\text{m}$ ) do mesmo material usado na coluna de CG. A remoção de água é alcançada purgando-se o trap com nitrogênio e a desorção dos analitos é feita com solvente orgânico ou por aquecimento da coluna. Quando o solvente é usado para desorção dos analitos, a transferência para o CG envolve o modo de injeção tipo vaporizador PTV com split. A desorção com solvente é mais eficiente que a termodesorção (Mol et al., 1995).

A vantagem da OTT sobre o SPE é que a eliminação da água é muito mais eficiente nesta técnica. Além disso, as fases estacionárias são termicamente estáveis, inertes e com características de retenção conhecidas. A principal desvantagem é que a retenção de analitos pela fase estacionária da coluna não é tão eficiente como no método SPE(Mol et al., 1995).



## Aplicações do acoplamento cromatografia líquida-cromatografia gasosa

### Interface “on-column”

Embora o acoplamento NPLC-CG seja mais freqüente em análises cromatográficas, a transferência direta de eluentes aquosos - usados na cromatografia em fase reversa - para o CG tem sido extensamente aplicada desde a última década (Hyötyläinen and Riekkola, 1998).


Este tipo de interface foi utilizada em uma análise de ésteres graxos metílicos e etílicos presentes em amostras de azeite de oliva, por exemplo (Biedermann et al., 2008).

Nesta análise, cujo objetivo foi relacionar baixas quantidades de tais ésteres com maior qualidade sensorial do produto, a CL foi realizada com sílica como fase estacionária e fase móvel composta por 4% MTBE em pentano. A interface de transferência utilizou a técnica de evaporação concorrente do eluente, e as condições do CG envolveram a associação de uma pré-coluna de retenção de revestimento quimicamente diferente da coluna analítica e detector de ionização em chama (FID).

Os resultados mostraram que a cromatografia líquida de alta eficiência em fase normal permitiu o isolamento dos ésteres de interesse, executando a função de fracionamento, desejada neste caso. Além disso, a associação da pré-coluna - que funcionou como gap de retenção na análise por cromatografia gasosa - possibilitou que constituintes graxos muito voláteis não fossem perdidos. Para verificar se esses compostos voláteis se mantinham no sistema após a transferência ao CG, padrões internos foram injetados e uma recuperação em torno de 95% foi alcançada.

Segundo os autores, a técnica foi utilizada porque grandes volumes de injeção de amostra eram necessários neste procedimento, embora outras técnicas sejam preferencialmente escolhidas nestes casos. Para se ter uma idéia do volume usado nesta técnica, foram injetados inicialmente 10  $\mu\text{L}$  de amostra dissolvida em MTBE no HPLC que foi eluído a uma vazão de 300  $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pequenas frações do eluído referente aos picos dos analitos de interesse foram então transferidas ao CG perfazendo um volume total aproximado de 600  $\mu\text{L}$  de amostra proveniente do HPLC (Biedermann et al., 2008).

Um outro exemplo envolveu cromatografia líquida em fase reversa na análise de uma mistura de fenantrenos, uma classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Hyötyläinen and Riekkola, 1998). Embora a fase estacionária não tenha sido mencionada, as condições de análise



consistiram em uma pré-coluna de retenção revestida por uma fase estacionária de propileno-glicol e como eluente uma mistura azeotrópica de água e acetonitrila.

Os resultados mostraram que se mais de 1 uL de água permanecesse na coluna de retenção após a evaporação da mistura de solventes, os picos dos analitos se tornavam distorcidos, o que confirma a problemática da água como solvente no acoplamento CL-CG.

Na interface on-column, a presença de uma pré-coluna de retenção na cromatografia gasosa pode ser montada com revestimento ou não, dependendo da possibilidade de perda de analitos. Quando analitos muito voláteis são utilizados, recomenda-se o uso da pré-coluna com a função de captura de tais compostos.


### **Interface por vaporização por temperatura programada (PTV)**

Muito comum em análises onde grandes volumes de injeção são requeridos, a vaporização permite que haja uma pré-concentração dos analitos em uma região específica do injetor no cromatógrafo gasoso, o *liner*. Este componente pode sofrer modificações que otimizem a pré-concentração.

Um exemplo recente no qual empregou-se a vaporização por temperatura programada foi publicado por Kaal et al., 2008. Segundo os autores, o objetivo do trabalho foi a detalhada caracterização de polímeros solúveis em água, para que o conhecimento da composição do material pudesse oferecer informações sobre as propriedades poliméricas de tais materiais.

Neste trabalho, a cromatografia por exclusão de tamanho foi acoplada *on-line* a cromatografia gasosa e a um detector de espectrometria de massas. As condições utilizadas envolveram o uso de uma coluna OHPak SB 806-HQ, equipada com pré-coluna de mesmo material, usada para a retenção de contaminantes e/ou interferentes. A fase móvel água, contendo diferentes níveis de acetato de amônio, na vazão 500 uL min<sup>-1</sup>, promoveu a separação, que foi monitorada por um detector de espalhamento de luz. A condição de transferência utilizada no PTV foi temperatura de evaporação de 200 °C, com velocidade de injeção de eluente de 5 ul min<sup>-1</sup>. Na cromatografia gasosa, a coluna analítica usada era revestida de polimetilsiloxano, com hélio como gás de arraste detecção via espectrometria de massas (Kaal et al., 2008).

Os resultados mostraram que com a utilização da interface por vaporização, o grande volume de injeção de água e o sal utilizado na fase móvel não ofereceram problemas na performance do sistema on-line. Além disso, quando um liner com preenchimento de vidro sinterizado foi utilizado, a caracterização quantitativa da composição química e da massa



molecular dos polímeros e co-polímeros solúveis em água foi alcançada de maneira totalmente automatizada, com ótima sensibilidade, reprodutibilidade, seletividade e confiabilidade.

### **Interface “loop-type”**

A interface loop-type é uma técnica amplamente utilizada para injeções de grande volume. Um dispositivo presente no loop permite que apenas parte do solvente da amostra seja evaporado por vez e, uma vez livre do eluente, a amostra seja direcionada à coluna analítica do cromatógrafo a gás (Grob, 2000).

Contudo, a principal limitação desta técnica é a perda de analitos voláteis durante a etapa de abertura da válvula de saída de vapor; tal problema poderia ser minimizado com a utilização de um co-solvente de ponto de ebulição um pouco maior que o ponto de ebulição do eluente. Assim, os analitos seriam capturados pelo filme líquido do co-solvente formado durante o processo de evaporação.


No trabalho publicado por Pietrogrande et al., 2002, o fracionamento e a análise de diferentes tipos de bifenilas policloradas (PCBs) foram realizados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à cromatografia gasosa de alta resolução. Carbono grafitico poroso utilizado como fase estacionária permitiu o fracionamento dos PCBs de acordo com a planaridade da estrutura química e seu perfil de substituição, fosse a substância mono-, poli- ou não-orto substituída. A fase móvel na cromatografia líquida era composta por hexano e diclorometano e o detector utilizado um UV-Vis. O monitoramento da análise por cromatografia gasosa foi realizado por um detector por ionização em chama.

A escolha desta interface se deu porque volumes de injeção de até 700  $\mu\text{L}$  eram requeridos nas análises.

Os perfis de separação obtidos indicaram que a cromatografia líquida atuou como uma etapa de fracionamento de acordo com a constituição química dos PCBs, bem como uma pré-separação, facilitando a análise por CG. Com isso, os autores concluíram que o acoplamento CL-CG é uma boa alternativa para a completa separação de misturas complexas.

### **Razões para se escolher o acoplamento on line CL-CG**

Os sistemas de acoplamento on line CL-CG são sistemas consideravelmente mais complicados que sistemas separados de cromatografia líquida ou gasosa e seu uso é indicado apenas para aquelas situações em que o uso individual de uma das duas técnicas não é capaz de proporcionar a separação desejada.



Técnicas off line CL-CG podem atender perfeitamente a separação necessária que se obtém usando-se a técnica on line, porém são aplicáveis apenas quando se tem quantidade de amostra suficiente e a sensibilidade requerida para análise não é muito alta. Entretanto, a técnica on line é sempre a melhor opção quando se tem um grande número de amostras a ser analisado, quando a quantidade de amostra é reduzida ou quando se necessita de uma alta sensibilidade.

Os principais fatores a serem considerados na escolha da técnica de acoplamento on line são: a complexidade da amostra – por exemplo: número de componentes da matrix; características dos analitos e a sensibilidade e seletividade necessárias para detecção e quantificação dos mesmos. Os analitos devem ser compatíveis com a cromatografia gasosa, portanto devem ser suficientemente voláteis e não polares ou serem suscetíveis a derivatização on line ou antes da análise.

Quanto maior a quantidade de amostras e mais complexa a matriz, maior a indicação da técnica on line. Do contrário a técnica on line é indicada para matrizes simples mas cuja concentração do analito ocorra em nível traço, já que as técnicas off line que possam ser por ventura utilizadas (SPE, por exemplo) implicam na perda de sensibilidade.

## **Conclusão**

Apesar de ser uma técnica já existente a cerca de quarenta anos e de ter possibilitado diferentes aplicações com resultados satisfatórios, o acoplamento CL-CG ainda não é muito aplicado rotineiramente devido ao seu alto custo de implantação e treinamento de pessoal. Ao se optar pela compra de um equipamento deste tipo é necessário que se avalie antes a natureza das amostras, sendo mais indicado para amostras complexas e que exigem muitas etapas de “clean-up”, estando também em grande número, de forma que o tempo e os solventes economizados com a técnica compensem o custo de implantação inicial.


## **Referências**

BERRUETA, L.A., GALLO, B., VICENTE, F., A review of solid phase extraction: Basic principles and new developments. **Chromatographia** 40, 474–483, 1995.

BIEDERMANN, M., BONGARTZ, A., MARIANI, C., GROB, K., Fatty acid methyl and ethyl esters as well as wax esters for evaluating the quality of olive oils. **Eur. Food Res. Technol.** 228, 65–74, 2008.

DUGO, P., DUGO, G., MONDELLO, L., On-line Coupled LC–GC: Theory and Applications. **LCGC Europe.** 12, 1–9, 2003.

GROB, K., Efficiency through combining high-performance liquid chromatography and high resolution gas chromatography: progress 1995–1999. **J. Chromatogr. A** 892, 407–420, 2000.



GROB, K., Development of the transfer techniques for on-line high-performance liquid chromatography-capillary gas chromatography. **J. Chromatogr. A** 703, 265–276, 1995.

HYOTYLAINEN, T., GROB, K., BIEDERMANN, M., RIEKKOLA, M.-L., Reversed Phase HPLC Coupled On-Line to GC by the Vaporizer/Precolumn Solvent Split/Gas Discharge Interface; Analysis of Phthalates in Water. **High Resol Chromatogr** 20, 410–416, 1997.

HYOTYLAINEN, T., RIEKKOLA, M.-L., On-line coupled liquid chromatography–gas chromatography. **J. Chromatogr. A** 1000, 357–384, 2003.

HYÖTYLÄINEN, T., RIEKKOLA, M.-L., Direct coupling of reversed-phase liquid chromatography to gas chromatography. **J. Chromatogr. A** 819, 13–24, 1998.

KAAL, E.R., KURANO, M., GEIBLER, M., JANSSEN, H.-G., Hyphenation of aqueous liquid chromatography to pyrolysis-gas chromatography and mass spectrometry for the comprehensive characterization of water-soluble polymers. **J. Chromatogr. A** 1186, 222–227, 2008.

MOL, H.G.J., JANSSEN, H.-G., CRAMERS, C.A., On-Line Sample Enrichment-Capillary Gas Chromatography of Aqueous Samples Using Geometrically Deformed Open-Tubular Extraction Columns. **J Microcolumn Sep.** 7, 247–257, 1995.

PIETROGRANDE, M.C., MICHI, M., PLASENCIA, M.N., DONDI, F., Analysis of PCB by on-line coupled HPLC-HRGC. **Chromatographia** 55, 189–196, 2002.

SHALLIKER, R.A. E GRAY, M.J.; HPLC-Hyphenated Techniques. In *Ewings Analytical Instrumentation Handbook*. 3<sup>a</sup> ed., Marcel Dekker, 2003

# CAPÍTULO 27

## AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO EM FOLHAS DE MANIÇOBA SUBMETIDAS A DIFERENTES PROCESSOS DE SECAGEM

Wallison dos Santos Dias, Graduando em Química, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba

Milena Felix da Silva, Graduanda em Química, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba

Quellya Ketllen Dantas Neves, Graduanda em Química, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba

Sabrina Cruz de Sousa, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco


Daniel César da Silva, Doutor em Zootecnia, Docente do Instituto Federal da Paraíba

Elizabeth Almeida Lafayette, Doutora em Ciências Farmacêuticas, Docente do Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba

### RESUMO

A maniçoba é uma espécie nativa, pertencente ao gênero *Manihot*, utilizada na região do semiárido do nordeste brasileiro como forragem, principalmente em períodos secos, quando a disponibilidade de forragem é expressivamente reduzida. Semelhante as demais plantas do gênero, a maniçoba é considerada uma planta tóxica, devido à presença de quantidades variáveis de glicosídeos cianogênicos. Processos físicos de trituração e/ou mastigação promove hidrólise dos glicosídeos, com liberação espontânea de ácido cianídrico. O cianeto, absorvido rapidamente pelas mucosas, é distribuído nos tecidos pela corrente sanguínea e provoca inibição da respiração celular de todos os organismos aeróbicos. A administração de folhas frescas da maniçoba aos ruminantes induz a intoxicação e morte dos animais. O processo de secagem da planta conduz à hidrólise dos glicosídeos cianogênicos e liberação do cianeto, por volatilização. No presente trabalho, diferentes métodos de secagem foram avaliados quanto a sua eficácia no processo de redução e/ou eliminação da concentração de ácido cianídrico em amostras de folhas de maniçoba. Os experimentos foram realizados com amostras de folhas da maniçoba. Os métodos analisados foram a secagem natural, submetido a temperatura ambiente, e a secagem em estufa, em temperatura de 70 °C, por um período de 12 e 24 horas. Uma análise *in natura*, a qual consistiu em submeter a amostra ao processo de trituração, porém, sem o procedimento de secagem, foi realizada. A identificação da presença de ácido cianídrico obtido do material vegetal e a avaliação do teor de cianeto que foi removido da planta através da secagem, foram realizados, respectivamente, por método do teste de papel picrossódico e análise do picrato em absorbância no espectrofotômetro. A maior intensidade de coloração do papel picrossódico e os maiores teores de cianeto removidos da planta foram obtidos por meio da secagem em estufa por 12 e 24 horas, com valores de cianeto de 223,87 ppm e 241,03 ppm, respectivamente. Esses valores foram superiores ao da análise *in natura*, onde a amostra passou apenas por processo de trituração, sem secagem. Em função do clima ameno, não houve temperatura suficiente para uma maior remoção de ácido cianídrico através da secagem natural por 12 e 24 horas, com valores de concentração de 126,19 ppm e 158,4 ppm. A maior intensidade de coloração no papel picrossódico, nas secagens por estufa, e o maior teor de ácido cianídrico identificado é





característico da exposição ao calor, com maior remoção do cianeto presente nas amostras. Assim, o aumento da temperatura aliado ao tempo de exposição ao calor intervém de forma positiva no processo de eliminação do cianeto e na desintoxicação das folhas de maniçoba.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Manihot carthagenensis*. Secagem. Remoção. Cianeto

## 1. INTRODUÇÃO

A maniçoba (*Manihot sp.*), também conhecida como mandioca-brava, é uma planta nativa pertencente à família *Euphorbiaceae*, geralmente associada a ambientes secos. Bastante difundida no nordeste brasileiro, são plantas que surgem, também, em algumas regiões do Centro Oeste até o Mato Grosso do Sul (SILVEIRA *et al.*, 2019) e crescem em áreas abertas e na maioria dos solos.

Espécies de *Manihot* são comumente utilizadas em regiões semiáridas como forragem na forma de feno, principalmente em períodos secos, quando há maior carência de forragem. O recorrente uso da maniçoba para tal finalidade ocorre em função da sua adaptabilidade e resistência a ambientes secos (FRANÇA *et al.*, 2010), o que se deve, em especial, ao sistema de raízes tuberculadas bastante desenvolvido, que possibilitam utilizar água e nutrientes das camadas mais profundas do solo (SOARES; SALVIANO, 2000).

O alto valor nutritivo, com composição rica em carboidratos, proteínas, vitaminas e minerais, garantem boa palatabilidade e digestibilidade (MODESTO JUNIOR; CHISTÉ; PENA, 2019). Entretanto, semelhante as demais plantas do gênero *Manihot*, a maniçoba apresenta quantidades variáveis de glicosídeos cianogênicos (SILVA *et al.*, 2019), dentre eles a lotaustralina e a linamarina. Essa, constitui-se do principal componente, por ser o mais presente dos glicosídeos nas plantas (JORGENSEN *et al.*, 2005).

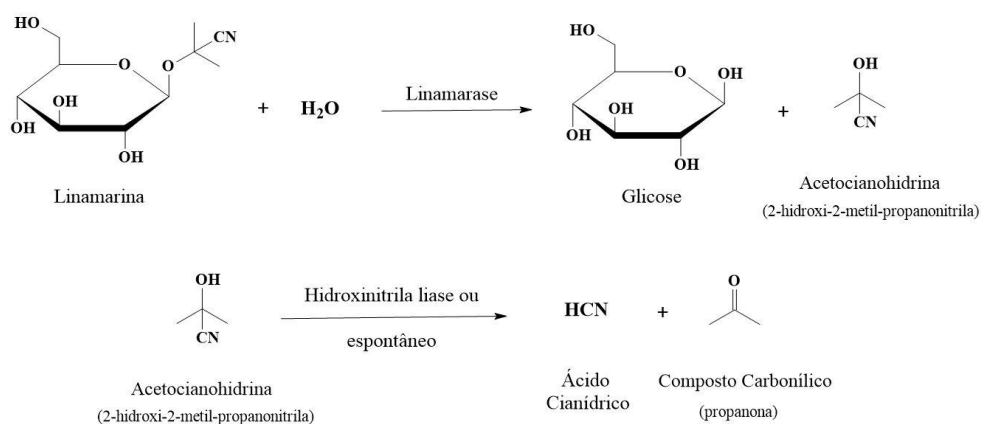
Os glicosídeos são produtos secundários do metabolismo das plantas e fazem parte do sistema de defesa contra herbívoros e patógenos (PEREIRA *et al.*, 2018). De acordo com Cressey e Reeve (2019), o potencial de toxicidade dos glicosídeos cianogênicos está diretamente relacionado as enzimas endógenas de degradação ( $\beta$ -glicosidase), mais especificamente, a linamarase, que contribui na eliminação de ácido cianídrico (HCN). O ácido, dependendo da quantidade de material vegetal consumida pelos animais, pode causar intoxicação e morte (MELLO *et al.*, 2010).

O armazenamento dos glicosídeos ocorre nos vacúolos das células, enquanto a enzima linamarase é encontrada na parede celular. Assim, por injúria mecânica, mastigação e/ou trituração, os glicosídeos entram em contato com a enzima linamarase, a qual degrada a

linamarina em glicose e acetocianohidrina (LIEBEREI, 2007). Essa, por atividade da  $\alpha$ -hidroxinitrilase, é convertida em HCN e composto carbonílico. O mecanismo de liberação do ácido cianídrico, a partir da degradação enzimática da linamarina é mostrado na figura 1.

Em meios neutros ou alcalinos, a acetocianohidrina é decomposta rapidamente, e promove a liberação dos íons cianeto em tempo maior (EGAN; YEOH; BRADBURY, 1998). Entretanto, de acordo com Cereda (2003), no consumo por animais ruminantes, o pH ácido do estômago contribui para que as  $\beta$ -glicosidases não atuem e a liberação do cianeto se torna mais lenta, com possibilidade de eliminação em tempo de não causar dose letal.

**Figura 1.** Degradação Enzimática da Linamarina



Fonte: elaborada pelo autor.

A rápida absorção do HCN favorece os sinais de intoxicação cianídrica, que surgem durante ou minutos após a ingestão da planta, e são caracterizados por dispneia, taquicardia, mucosas cianóticas, tremores musculares intensos, andar cambaleante a ponto de o animal cair, nistagmo e opistótono (SOTO-BLANCO; GÓRNIAK, 2010; AMORIM; MEDEIROS; RIET-CORREA, 2006).

De acordo com Tokarnia, Döbereiner e Peixoto (2000), a dose tóxica é de 2 a 4 mg de HCN por kg de peso vivo por hora, e a intoxicação ocorre quando doses tóxicas são ingeridas em curto período de tempo, no entanto, se ingerido a mesma dose tóxica no espaço de um dia, não causa dano ao animal. Processos de detoxificação da planta estão relacionadas as condições de pH, disponibilidade de água, e temperatura, os quais interferem no processo bioquímico de hidrólise dos glicosídeos capazes de gerar cianeto (CEREDA, 2003).

A influência da secagem na remoção de HCN em plantas tem sido estudada por diversos autores. Comumente, é relatado que o processo de secagem é bastante eficaz e tem sido vastamente utilizada para viabilizar o consumo das partes aéreas pelos animais (CORRÊA *et*

al., 2004; NAMBISAN, 2011). Quando a planta é triturada e exposta para secar, o teor de HCN é reduzido para menos de 300 mg/kg de matéria seca, dosagem insuficiente para provocar sintomas de intoxicação em animais, ainda que consumido em grande quantidade e por tempo considerável (BRITO *et al.*, 2013; FRANÇA *et al.*, 2010).

Experimentos com as folhas frescas de duas espécies, *M. piauhyensis* e *M. carthaginensis* subsp. *glaziovii* (*M. glaziovii*), causaram a morte de bovinos em doses de 2,5 a 9,3g/kg, respectivamente (CÂMARA; DALCIN; SOTO-BLANCO, 2014). Estudos utilizando amostras de *M. carthaginensis* subsp. *glaziovii*, providas de Teixeira-PB, mostraram que a intoxicação ocorre também em caprinos, com a observação de que a planta íntegra mantém a toxicidade por até 30 dias após a colheita, e quando triturada, a toxicidade permanece por até 72 horas (AMORIM, 2005).

A secagem de plantas tem por fim levá-las a baixos teores de umidade, permitindo a conservação adequada das mesmas, mantendo sua qualidade física e química por mais tempo (BORGIO *et al.*, 2010). A remoção de glicosídeos cianogênicos durante a secagem é controlada, principalmente, pela atividade de linamarase e pela duração em que atua sobre o tecido vegetal. A exposição ao calor conduz à hidrólise da linamarina, com liberação da acetocianohidrina e cianeto, que são volatilizados (NAMBISAN, 2011).


Na literatura, há poucos relatos científicos sobre metodologias de secagem submetidas à maniçoba, para análise de metabólitos secundários e/ou de ácido cianídrico. A incidência da espécie vegetal do tipo maniçoba em regiões do Nordeste e o grande potencial de sua utilização na alimentação de animais, principalmente bovinos e caprinos, são atrativos significativos a serem explorados em estudos e pesquisas científicas.

Diante disto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficácia de aplicação de diferentes métodos de secagem e tempo de exposição ao calor, em folhas de maniçoba, quanto à eliminação e/ou redução da concentração de ácido cianídrico. Após a aplicação dos processos de secagem, realizou-se a identificação da presença de HCN através do teste do papel picrato (picrossódico) e avaliou-se o teor do ácido cianídrico eliminado pelas amostras, através de espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Vis).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Coleta de Amostras

Ao início das atividades, nos meses de setembro a novembro de 2018, em função de fatores sazonais, não houve a disponibilidade suficiente das partes aéreas da planta, para realizar



as análises. No entanto, a quantidade que se obteve foi útil para padronização das metodologias a serem empregadas.

Na disponibilidade das amostras, entre os meses de março a junho de 2019, as partes aéreas da maniçoba utilizada para experimentação foram colhidas na zona rural do município de Areia-PB. O povoado, conhecido por Sítio Lagoa de Barro, localiza-se às margens da rodovia PB-105, com coordenadas 6°48'5.58"S (latitude) e 35°44'34.55"O (longitude).

Posterior ao processo de coleta, as amostras foram conduzidas ao Laboratório de Ecologia e Reprodução Vegetal, do Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal da Paraíba - CCA/UFPB, para sua identificação.

## **2.2 Preparação das amostras**


A preparação das amostras de folhas de maniçoba para os experimentos foi conduzida no Laboratório de Química Orgânica, do Departamento de Química e Física - DQF/CCA/UFPB. Inicialmente, ocorreu a descontaminação das amostras por lavagem com água corrente destilada, solução detergente (0,1%) e água deionizada. Em seguida, as folhas foram submetidas a trituração, através de triturador mecânico, no tempo de 10s. Em continuidade, para os procedimentos de secagem foram organizadas amostras de 5g, em triplicata para cada processo experimental.

Uma análise diferenciada foi exercida na espécie vegetal *in natura* da maniçoba, submetendo-a apenas ao processo de trituração, sem secagem, com posterior identificação do ácido cianídrico e avaliação do teor eliminado das folhas trituradas.

## **2.3 Procedimentos de Secagens**

Os experimentos foram conduzidos através dos métodos secagem natural e secagem em estufa, no tempo de 12 e 24 horas. A secagem natural ocorreu à temperatura ambiente. O material, já triturado, foi exposto ao ar livre, sem exposição ao sol, durante o tempo de 12h e 24h, espalhado em camadas finas que permitiam a circulação do ar.

No momento do experimento, foram registradas as condições ambientes presentes, através do portal eletrônico do Instituto Nacional de Meteorologia - INMET (BRASIL, 2019), conforme instruções da Estação Climatológica, do Centro de Ciências Agrárias da UFPB, situada no Campus II.



O processo de secagem em estufa foi realizado em estufa de secagem, modelo 402-5DE (ethiktechnology). As amostras, em triplicata, foram distribuídas uniformemente na estufa e submetidas a temperatura de 70° C, no tempo de exposição de 12h e 24h.

## 2.4 Análise do Ácido Cianídrico

A análise do ácido cianídrico eliminado da espécie vegetal foi conduzida através do teste de papel picrato (qualitativo) e da averiguação do teor de ácido cianídrico. No teste de papel picrato, a identificação da presença do ácido cianídrico ocorreu conforme a metodologia de Egan, Yeoh e Bradbury (1998) e Radostits *et al.* (2002). O papel picrato foi preparado através de tiras de papel de filtro, umedecidas com solução de ácido pícrico (0,5% p/v) e carbonato de sódio (2 a 5% p/v) em água destilada (100 mL), adquirindo coloração amarela.

O teste procedeu-se com a inserção das folhas de maniçoba, após secagem, em erlenmeyer, posicionamento de tiras de papel picrato e selagem da vidraria com auxílio de uma tampa. O sistema foi mantido a temperatura de 30°C a 35°C e permaneceu sob observação da variação da coloração da fita, após 15 e 30 minutos do início do experimento. Para fins de análise, a intensidade de coloração foi classificada entre leve, moderada e intensa.

Posterior a identificação da presença do ácido cianídrico liberado pela espécie vegetal, conduziu-se com a determinação do teor de ácido cianídrico, através da metodologia de Bradbury *et al.* (1999), com adaptações. Após o processo de secagem, as amostras foram transferidas para balões de fundo redondo (250 mL), com 25 mL de solução tampão fosfato (0.1 mol L<sup>-1</sup>, pH 6.85) e fixação de uma fita de papel picrato na borda do balão. Todo sistema foi fechado e armazenado em estufa à 30 °C por 24 horas. Após o tempo, as fitas de papel picrato foram imergidas em 5 mL de água destilada por 30 minutos.

A solução obtida foi submetida a leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis, em comprimento de onda de 510nm. A análise foi realizada no espectrofotômetro de modelo Genesys UV, da marca Thermo Electron Corporation, do Laboratório de Bioquímica e Tecnologia Pós-Colheita – DQF/CCA/UFPB. Uma curva de calibração dos valores de absorbância em função concentração de ácido cianídrico foi construída, com soluções de cianeto em concentrações variando de 10 a 240 ppm.

O teor de ácido cianídrico foi calculado utilizando a equação 1, com valor derivado da curva de calibração, de acordo com Bradbury *et al.* (1999), com ppm equivalente de HCN em mg/Kg de folhas.

Teor de HCN (ppm) =  $396 \times \text{absorbância} \times 100 / p$

(1),

onde: p = peso da amostra de folhas em mg.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de maniçoba utilizadas nos experimentos foram identificadas no Laboratório de Ecologia e Reprodução Vegetal - CCA/UFPB pertencente a espécie *Manihot carthagenensis*. Pertinente à família da *Euphorbiaceae*, é uma das plantas mais comuns na vegetação da Caatinga, incluindo a família da *Malvaceae*, *Cactaceae*, *Fabaceae* (FRICKS RICARDO *et al.*, 2018).

As subespécies da *Manihot carthagenensis* conhecidas são: a *Manihot carthagenensis* subsp. *carthagenensis*, a *Manihot carthagenensis* subsp. *hahnii* Allem e a *Manihot carthagenensis* subsp. *glaziovii* (Müll. Arg.) Allem (ALLEM, 2001). De acordo com Silveira *et al.* (2019), as espécies, no Brasil, podem ocorrer em áreas de transição ambiental, onde a Caatinga se mistura com a floresta sazonal da Mata Atlântica ao longo da costa brasileira, constituindo a *M. carthagenensis* subsp. *glaziovii* (Müll. Arg.) Allem a subespécie restrita ao nordeste do Brasil.

Posteriormente ao processo de secagem, a presença de cianeto nas amostras foi determinada de forma eficiente através do teste de papel picrato. Na análise, a reação do ácido cianídrico com o picrato de sódio, presente nas fitas, conduz na formação de um isopurpurato alcalino. A quantidade de isopurpurato é proporcional ao conteúdo de ácido cianídrico liberado da planta e pode ser caracterizado visualmente por meio da sua coloração, que apresenta variação de um leve alaranjado à tons de vermelho. A intensidade de coloração nas fitas de papel picrato foram classificadas em leve, moderada e intensa (tabela 1).

A curva analítica relacionando a concentração de íons cianeto em função dos valores de absorbância apresentou linearidade satisfatória, com um coeficiente de correlação equivalente a 0,9861. Os valores obtidos das análises em triplicatas foram submetidos ao cálculo da média e, consecutivamente, utilizadas na determinação do teor de ácido cianídrico, em ppm. Os dados de desvio padrão (tabela 1) expressam uma precisão adequada para viabilidade dos resultados.

Os resultados do teste de papel picrato e do teor de ácido cianídrico eliminado das folhas de maniçoba submetidas a secagem natural e em estufa, são evidenciados na tabela 1, juntamente com os resultados da análise *in natura* realizada com as folhas de maniçoba trituradas e não submetidas a secagem.



De acordo com Tokarnia, Döbereiner e Peixoto (2000), quanto maior a concentração do ácido cianídrico, mais evidente é a mudança na coloração do papel picrato. Dessa forma, quanto mais intensa a variação na tonalidade, maior a quantidade de ácido cianídrico que foi eliminado da planta, por processo de secagem e, consecutivamente, mais eficaz o método.

Tabela 1. Resultados da análise de ácido cianídrico nas folhas de maniçoba.

Análise	Temperatura	Papel Picrato <sup>a</sup>	Teor de HCN <sup>b</sup>
<i>In natura</i> <sup>c</sup>	-	Leve a moderada	190,34 ppm ± 0,0065
Secagem Natural 12h	24,7 °C	Coloração leve	126,19 ppm ± 0,012
Secagem Natural 24h	23,4 °C	Coloração leve	158,4 ppm ± 0,0082
Secagem em Estufa 12h	70 °C	Coloração intensa	223,87 ppm ± 0,0032
Secagem em Estufa 24h	70 °C	Coloração intensa	241,03 ppm ± 0,0048

a. Intensidade de coloração da fita no teste de papel picrato.

b. Teor de ácido cianídrico eliminado das folhas, metodologia de Bradbury *et al.* (1999).


c. Análise *in natura*, folhas submetidas apenas a trituração, sem processo de secagem.

Apesar de não ter sido submetido a nenhum processo de secagem, a fita da análise *in natura* apresentou uma intensidade de coloração de leve a moderada, com resquícios de modificação na coloração na fita, de amarelo para alaranjado, o que significa uma liberação de ácido cianídrico pelas amostras trituradas.

Na célula da planta intacta, o ácido cianídrico não é liberado devido a uma separação espacial entre os glicosídeos cianogênicos, que se encontram nos vacúolos, e as enzimas que o degradam, que se localizam no citosol (CÂMARA; DALCIN; SOTO-BLANCO, 2014). Assim, o processo de injúria mecânica, auxiliou na liberação dos glicosídeos cianogênicos, armazenados nos vacúolos das células, promovendo o contato com a enzima  $\beta$ -glicosidase, o que conduz em reações com formação e eliminação de ácido cianídrico, conforme mostrado na figura 1.

A intensidade de coloração da fita de papel picrato, na secagem natural no tempo de 12 e de 24 horas, apresentou classificação leve, com poucos indícios de alteração na cor da fita, ou seja, coloração amarela. A manutenção da cor nas fitas de papel picrato demonstra que não houve reação suficiente para caracterizar mudanças na coloração da fita, o que é sugestivo de que a temperatura, não foi considerável para a secagem efetiva da planta e liberação do ácido cianídrico.

A baixa variação de intensidade de coloração no teste de papel picrato é consolidada com os valores de ácido cianídrico (tabela 1) eliminado das folhas de maniçoba, após a secagem natural de 12 e 24 horas, que apresentaram uma remoção de HCN no teor de 126,19 e 158,4 ppm, respectivamente. Tais resultados indicam que a secagem não proporcionou uma remoção



eficaz, pois uma vez que o ácido cianídrico não é detectado na fita, o mesmo ainda se encontra nas amostras das folhas de maniçoba, o que pode conduzir a toxicidade.

De acordo com Nambisan (2011), a remoção de glicosídeos cianogênicos durante a secagem é controlada, em grande parte, pela atividade enzimática da linamarase, que por sua vez é diretamente influenciada pela temperatura e pela duração que atua sobre o tecido vegetal. A temperatura média durante a secagem natural de 12 horas e de 24 horas foram de 24.7 °C e 23.4 °C, respectivamente. Apesar de expor o material vegetal a secagem por maior tempo, a temperatura não foi suficiente para promover liberação do ácido cianídrico.


O clima na região de Areia-PB é mais ameno, o que influenciou no resultado da secagem natural, pois não houve temperatura suficiente para uma maior liberação de ácido cianídrico das amostras trituradas, caracterizado tanto na coloração do papel picrato, quanto no teor de ácido cianídrico identificado. Outros momentos foram analisados para repetição do experimento em secagem natural, porém o clima ameno da região de Areia/PB, no período de disponibilidade das amostras de maniçoba, permanecia com a mesma média de temperatura.

As fitas de papel picrato, equivalentes às secagens em estufa no tempo de 12 e 24 horas, apresentaram classificação de coloração intensa e os teores de ácido cianídrico eliminados durante a secagem foram de 223.87 ppm e 241.03 ppm, respectivamente. A maior exposição das folhas de maniçoba, a temperatura de 70 °C, promoveu uma maior remoção de ácido cianídrico, na proporção de 7,6%.

Na análise da secagem natural e em estufa, no tempo de 24 horas, é perceptível que a intensidade do calor exposto ao material vegetal contribuiu na maior eliminação do ácido cianídrico (241,03 ppm), identificados na variação de coloração no teste de papel picrato, bem como, no teor determinado por espectroscopia de UV-vis. Esses resultados são correspondentes aos estudos da literatura, visto que houve influência da temperatura e do tempo de exposição nas amostras submetidas a secagem. Segundo Silva *et al.* (2019), a exposição ao sol de uma espécie vegetal, em forma de feno, reduz a concentração de HCN no material, em relação à uma planta *in natura*, devido a ação do calor.

Além disso, é possível verificar que na comparação do teor de ácido cianídrico removido da planta, quando submetida apenas a injúria mecânica e quando associada a secagem em estufa, por 24 horas, houve uma maior eliminação do ácido cianídrico no percentual de 26,6%.

Os valores permitem observar que as secagens em estufas constituem de modos eficientes, pois a fração de ácido cianídrico eliminado da planta é traduzido pela sua reação no



papel picrato. Resultado satisfatório no objetivo de remover o ácido cianídrico das folhas de maniçoba por meio da secagem, a fim de promover menor toxicidade da espécie vegetal.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O teste do papel picrato é simples e eficaz na detecção do ácido cianídrico liberado das amostras de maniçoba, que foram submetidas à trituração e posterior processo de secagem. Além disso, o método utilizado para determinação do teor de ácido cianídrico removido das amostras constitui-se eficiente e adequado, entretanto a metodologia requer o uso de equipamento mais específico.

O aumento da temperatura aliado ao tempo de exposição ao calor intervém de forma positiva no processo de eliminação do ácido cianídrico e na desintoxicação das folhas de maniçoba. Os resultados obtidos permitiram verificar que a trituração seguida por exposição ao calor auxilia na atuação da enzima endógena linamarase em degradar linamarina, com posterior liberação do ácido cianídrico. A secagem em estufa por 24 horas apresentou-se como o método pelo qual obteve maior caracterização e os maiores teores de ácido cianídrico removidos da planta, que ocorre em função da maior exposição ao calor.

A continuidade dos experimentos propõe-se variar a temperatura na estufa, com o objetivo de submeter as folhas de maniçoba a temperaturas semelhantes as regiões do semiárido nordestino. A fim de observar os efeitos e auxiliar os agricultores no ideal manejo da maniçoba, para melhor utilização como alimento para os animais. Assim como, a realização de testes de secagem em forno de micro-ondas, por oferecer vantagem de economia e tempo.

Outras espécies economicamente relevantes tais como sorgo, trevo branco e seringueira, podem apresentar diferentes quantidades de glicosídeos cianogênicos, e constituem, também, de interesse a serem analisadas com o processo de secagem.

## REFERÊNCIAS

ALLEM, A.C. Three New Intraspecific Taxa of *Manihot* (Euphorbiaceae) from the Brazilian Neotropics. **Missouri Botanical Garden Press**, v.11, p. 157-165, 2001.

AMORIM, S.L. **Intoxicação experimental por *Manihot glaziovii* em caprinos na Paraíba**. 2005. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) – Universidade Federal de Campina Grande, Patos, 2005.

AMORIM, S. L.; MEDEIROS, R.M.T.; RIET-CORREA, F. Intoxicações por Plantas Cianogênicas no Brasil. **Ciência Animal**, n.16, p. 17-26, 2006.

BORGO, J.; XAVIER, C.A.G.; MOURA, D.J.; RICHTER, M.F.; SUYENAGA, E.S. Influência dos Processos de Secagem sobre o Teor de Flavonoides e na Atividade Antioxidante

dos Extratos de *Baccharis articulata* (Lam.) Pers., Asteraceae. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, V. 20, n. 1, p. 12-17, 2010.

BRADBURY, M.G.; EGAN, S. V.; BRADBURY, J.H. Picrate Paper Kits for Determination of Total Cyanogens in Cassava Roots and All Forms of Cyanogens in Cassava Products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. 79, p. 593-601, 1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimentos. **Instituto Nacional de Meteorologia – INMET**. Brasília-DF, 2019. Disponível em: <[http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg\\_dspDadosCodigo\\_sim.php?QTMxMA==](http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo_sim.php?QTMxMA==)> Acesso em: 13 de Junho de 2019.

BRITO, M.S.; SILVA, J.H.V.; COSTA, F.G.P.; GIVISIEZ, P.E.N.; PASCOAL, L.A.F.; OLIVEIRA, E.R.A.; LIMA, R.N.; SILVA, T.R.G.; SANTOS, J.G.; WATANABE, P.H. Estudo comparativo da proteína do feno de maniçoba em relação á proteína do feno da alfafa na ração de coelhos. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**. V. 65, p. 267-274, 2013.

CÂMARA, A.C.L.; DALCIN, L.; SOTO-BLANCO, B. Patogênese, sinais clínicos e epidemiologia das intoxicações por plantas cianogênicas no Nordeste brasileiro. **Semina: Ciências Agrárias**. V. 35, p. 1961-1972, 2014.

CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. **Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberculosas Amiláceas Latino Americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003.

CORRÊA, A. D.; SANTOS, S.R.; ABREU, C.M.P.; JOKL, L. SANTOS, C.D. Remoção de Polifenóis da Farinha de Folhas de Mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. V. 24, n. 2, p. 159-164, 2004.

CRESSEY, P.; REEVE, J. Metabolismo of cyanogenic glycosides: a review. **Food Chemical Toxicology**. V. 125, p. 225-232, 2019.

EGAN, S.V.; YEOH, H.H.; BRADBURY, J.H. Simple Picrate Paper Kit for Determination of the Cyanogenic Potential of Cassava Flour. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. V. 76, p. 39-48, 1998.

FRANÇA, A.A.; GUIM, A.; BATISTA, A.M.V.; PIMENTEL, R.M.M.; FERREIRA, G.D.G.; MARTINS, I.D.S.L. Anatomia e cinética de degradação do feno de *Manihot glaziovii*. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**. V. 32, n. 2, p.131-138, 2010.

FRINCK RICARDO, S.D.; COE, H.H.G.; DIAS, R.R.; SOUSA, L.O.F.; GOMES, E. Reference collection of plant phytoliths from the *Caatinga* biome, Northeast Brazil. **Flora**. V. 249, p. 1-8, 2018.

JORGENSEN, K.; BAK, S.; BUSK, P.K.; SØRENSEN, C.; OLSEN, C.E.; PUONTI-KAERLAS, J.; MØLLER, B.L. Cassava (*Manihot esculenta* Cranz.) plants with a depleted content of cyanogenic glucosides in leaves and tubers. Distribution of cyanogenic glucosides, their site of synthesis and transport and blockage of the biosynthesis by RNAi technology. **Plant Physiology**. V. 139, p. 363–374, 2005.

LIEBEREI, R. South American Leaf Blight of the Rubber Tree (*Hevea* Spp.): New Steps in Plant Domestication Using Physiological Features and Molecular Markers. **Annals of Botany**. V. 100, p. 1125–1142, 2007.

MELLO, G.W.S.; OLIVEIRA, D.M.; CARVALHO, C.J.S.; PIRES, L.V.; COSTA, F.A.L.; RIET-CORREA, F.; SILVA, S.M.M. Plantas tóxicas para ruminantes e equídeos no Norte Piauiense. **Pesquisa Veterinária Brasileira**. V. 30, n. 1, p. 1-9, 2010.

MODESTO JUNIOR, E.N.; CHISTÉ, R.C.; PENA, R.S. Oven Drying and Hot Water Cooking Processes Decrease HCN Contents of Cassava Leaves. **Food Research International**. V. 119, p. 517–523, 2019.

NAMBISAN, B. Strategies for elimination of cyanogens from cassava for reducing toxicity and improving food safety. **Food and Chemical Toxicology**. V. 49, n. 3, p. 690–693, 2011.

PEREIRA, I.S.; PINA, A.; ANTUNES, L.E.C.; CAMPOS, Â.D.; FACHINELLI, J.C. Genotypic differences in cyanogenic glycosides levels of compatible *Prunus pérsica* P. Persica and incompatible P. pérsica P. mume combinations. **Bragantia**. V. 77, n. 1, p. 1-12, 2018.

RADOSTITS, O. M.; GAY, C.C.; BLOOD, D.C. et al. **Clínica Veterinária: Um Tratado de Doenças dos Bovinos, Ovinos, Suínos, Caprinos e Equinos**. 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002. 1737 p.

SILVA, T.G.P.; GUIM, A.; COSTA, C.R. de L.; MENDES, C.H.S.; LOPES, L.A.; CAVALCANTE, E.O.; NASCIMENTO, J.C.S.; VIANA, B.L. Concentração de Ácido Cianídrico na maniçoba *in natura* e conservada. **Revista Agrária Acadêmica**. V. 2, n. 4, p.119-124, 2019.

SILVEIRA, T.C.; MARTINS, M.L.L.; ROBY, H.V.S.; OLIVEIRA, L.O.O. Evolutionary History of *Manihot Carthagenensis* (Euphorbiaceae) and Allied Species in Eastern South America. **Molecular Phylogenetics and Evolution**. V. 132, p. 207-218, 2019.

SOARES, J.G.G.; SALVIANO, L.M.C. Cultivo da Maniçoba para Produção de Forragem no Semiárido Brasileiro. Petrolina, PE: **EMBRAPA-CPATSA**, 1995. 4p. (EMBRAPA-CPTSA. Comunicado Técnico, 59).

SOTO-BLANCO, B.; GÓRNIK, S. L. Toxic effects of prolonged administration of leaves of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) to goats. **Experimental and Toxicologic Pathology**. V. 62, n. 4, p. 361-366, 2010.

TOKARNIA, C. H.; DÖBEREINER, J.; PEIXOTO, P. V. **Plantas Tóxicas do Brasil**. 1.ed. Rio de Janeiro: Editora Helianthus, 2000. 311 p.



# CAPÍTULO 28

## EFEITO DA LUBRICIDADE DE MICROEMULSÕES VARIANDO CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO

[Erinéia da Silva Santos](#) Doutora em Engenharia Química, UFAM, professora de Química

[Eduardo Lins de Barros Neto](#), Doutor em Engenharia Química, UFRN, professor de  
Química

[Felipe Augusto Marques de Freitas](#), Graduando em Ciências: Biologia e Química, UFAM

### RESUMO


Este trabalho teve como objetivo analisar o efeito da concentração de tensoativo não-iônico na lubricidade das microemulsões desenvolvidas com óleo epoxidado a partir do tamanho de partícula e reologia. As análises para caracterizar os sistemas de microemulsões foi a partir das medidas reológicas, pH e tamanho de partícula. Para avaliar o desempenho tribológico das microemulsões, foi utilizado um tribômetro HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), que consiste num ensaio de desgaste do tipo esfera plano. A partir do tamanho da partícula, os sistemas desenvolvidos com tensoativos NP4EO apresentaram formação de agregados micelares. Já para os sistemas desenvolvidos com NP6EO o tamanho de partícula varia numa faixa de 0.1 a 1.9 nm. Nos sistemas desenvolvidos com NP95EO apresentam tamanhos de partículas em torno de 1.0 a 2.4 nm. Conforme apresentado a viscosidade diminui com aumento da temperatura (25°C a 80°C) em todos os sistemas estudados. Quando comparamos o coeficiente de atrito nos sistemas formulados com diferentes tensoativos NP4EO, NP6EO e NP95EO, observa-se que o coeficiente de atrito é menor para os sistemas desenvolvidos com o tensoativo com o menor grau de etoxilação. Portanto, as microemulsões que apresentaram melhor desempenho tribológico foram os sistemas microemulsionados desenvolvidos com tensoativo de menor grau de etoxilação e menor concentração

**PALAVRAS-CHAVE:** Microemulsões. Tensoativo Não-Iônico. Reologia. Lubricidade.

### 1 INTRODUÇÃO

As microemulsões têm sido amplamente utilizados em diversos campos incluindo na área farmacêutica, alimentos, petróleo, cosmética e na indústria seu desenvolvimento tem aumentado bastante (WANG, 2015). A utilização da microemulsão como fluido de corte ocorre devido o produto ser menos agressivo ao meio ambiente e apresentar algumas características que melhora o processo de usinagem. Estas são misturas complexas de água, óleos base e aditivos. A fase oleosa atua como lubrificantes, reduzindo o atrito entre as peças de metal e a ferramenta. A fase aquosa atua na dissipação de calor a uma velocidade de duas a três vezes mais rápido do que o óleo por causa do seu calor específico mais elevado (CAMBIELLA, et al., 2007; KUMAR, et al., 2010).





Nessa perspectiva, para desenvolver fluidos de corte estáveis é necessário compreender as condições necessárias para a formação das microemulsões fisicamente estáveis. Assim, a estabilidade física destes sistemas pode ser avaliada através do uso da reologia (TREADOS, 2004). Pois, existem vários fatores que contribuem para desestabilizar o sistema, tais como: a diferença de densidade entre as fases, coalescência, floculação, diâmetro das gotículas da fase dispersa, viscosidade da fase contínua, dentre outras. A estabilidade pode ser obtida pelo uso de tensoativos, principalmente os não-iônicos, onde sua adsorção na superfície das gotículas de óleo produz repulsão elétrica entre elas. Essas forças repulsivas são fortes o suficiente para agir contra as forças van der Waals, e assim, impedir que os agregados se aproximem uns dos outros coalesçam e floculem (KOSHIBA, et al.; 2018).

As propriedades reológicas de microemulsão dependem do tipo, forma e densidade dos agregados presentes nos sistemas bem como das interações entres esses agregados. Assim, mudanças nas estruturas destes sistemas afetam diretamente na viscosidade e consequentemente na qualidade e estabilidade dos produtos finais.


Para isso, há a necessidade de estudar o emprego de tensoativos na produção destes fluidos de corte. Levando em consideração que, os tensoativos são importantes produtos na formulação de lubrificantes, pois graças à sua capacidade de formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares melhoraram as propriedades reológicas do meio. Os agregados micelares adsorvem formando uma monocamada ou bicamada que protegendo a superfície do metal.

Portanto, objetivo deste trabalho é analisar o efeito da concentração de tensoativo não-iônico na lubricidade das microemulsões desenvolvidas com óleo epoxidado a partir do tamanho de partícula e reologia.

## **2 REFERÊNCIAL TEÓRICO**

A reologia é uma técnica aplicável na caracterização de sistemas de microemulsão e emulsão para fornecer informações sobre a estabilidade física, na qual está relacionada ao grau de organização do sistema. Ela também fornece informações sobre o processo e a consistência do produto.

Para Pajouhandeh, (2017) as propriedades reológicas das microemulsões podem ser modificadas por alguns fatores externos, tais como: temperatura, pH, fração da fase dispersa, tamanho média de partícula, natureza e concentração de agentes emulsificantes, viscosidade da



fase contínua, concentração de sólidos, condições de mistura, tempo de agitação, dispositivos de mistura, tempo de envelhecimento, pressão e etc (SILVA, et al.; 2016 ).


Assim, o estudo físico-químico dos sistemas de microemulsão, tais como: viscosidade e tamanho de partícula, podem ajudar na interpretação dos dados, pois quanto menor o tamanho da partícula menor a viscosidade e, portanto, maior a estabilidade. Isto ocorre devido as menores gotículas levarem mais tempo para coalescerem e eventualmente sedimentarem (glóbulos de água) ou flutuarem (gotículas de óleo). Além disso, as mudanças nas estruturas são refletidas na reologia das microemulsões (ACHARYA, 2012).

Nessa perspectiva, Correa e colaboradores (2005) mostraram que a viscosidade aparente de sistemas microemulsionados dependente do volume e da natureza da fase oleosa, visto que o aumento do volume de fase oleosa provocou aumento da viscosidade aparente e que microemulsões com estruturas bicontínuas apresentam valores de viscosidade mais baixos.

Farah et al. (2005) estudaram a viscosidade de várias emulsões A/O desenvolvidas com diferentes óleos brutos variando a taxa de cisalhamento, temperatura e a fração volumétrica da fase dispersa. Os resultados mostram que os reogramas para o comportamento do óleo desidratado e suas emulsões A/O são influenciados pelo aumento da temperatura, apresentando um comportamento newtoniano. Quando houve uma diminuição na temperatura, as emulsões apresentam um comportamento reológico de um plástico de Bingham na faixa de medição da taxa de cisalhamento,  $10 \text{ s}^{-1}$  a  $80 \text{ s}^{-1}$ .

Kamranfar e Jamialahmadi (2014) estudaram um modelo matemático que foi implementado para prever a viscosidade de microemulsões em função da concentração de tensoativo e salinidade da água. Verificou-se que o modelo fornece resultados altamente precisos e confiáveis quando comparado aos dados experimentais de viscosidade, resultando em um bom ajuste. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o aumento na viscosidade da microemulsão foi atribuído à transição da forma geométrica das micelas de esféricas para cilíndricas.

Kibbey e colaboradores (2014) desenvolveram quatorze formulações de microemulsões reversas sendo, doze sem adição de água e duas com adição de água e estudaram a viscosidade em diferentes temperaturas (5, 10, 25 e 40 °C) utilizando o modelo Chevron, no qual é bastante utilizado no estudo de viscosidade em misturas de combustíveis. Os resultados mostraram que as viscosidades se adequaram ao modelo Chevron com relações dependentes de temperatura e densidade dos combustíveis de microemulsão reversa, que houve um aumento na viscosidade



com o aumento das concentrações de tensoativo. Apenas nos casos no qual a água estava presente no combustível, o modelo de Chevron não conseguiu prever as viscosidades observadas.

Santos (2017) desenvolveu microemulsões óleo-em-água (O/A) para investigar a eficiência na redução da viscosidade de emulsões em óleo bruto através das análises de tensão interfacial e tamanho de partícula. Para simular estas emulsões em condições de campo os autores desenvolveram emulsões sintéticas contendo salmoura como fase aquosa, com variação de 10 a 70% v/v. A salmoura foi composta de 29.940 ppm de sais totais (27.870 ppm de NaCl, 717 ppm de KCl, 429 ppm de CaCl<sub>2</sub> e 924 ppm de MgCl<sub>2</sub>). Para o desenvolvimento das microemulsões foram utilizados tensoativos não iônicos comerciais etoxilados Ultrol<sup>®</sup>L70 e Ultrol<sup>®</sup>L90, utilizando o solvente como fase oleosa: Xileno, Solbrax Eco 175/225, Querosene, como fase aquosa água destilada e desionizada. Os resultados mostraram uma redução significativa na viscosidade da emulsão preparada com óleo cru (API 20) com a presença das microemulsões O/A, uma redução em torno de 28% da viscosidade inicial.

De acordo com estudos realizados por Velinovat e colaboradores verificaram que o aumento na concentração de tensoativos pode levar a um aumento no número de agregados. Pois, as micelas passam por uma transição de micelas esféricas para micelas cilíndricas. Estas por sua vez são maiores e mais rígidas, causando o aumento da viscosidade na microemulsão. Além disso, várias mesofases (lamelar, haxanogal, plana e regular) podem ser formadas dependendo do tipo de micelas (inversas ou diretas), solubilidade, concentração e temperatura, que comprometem a viscosidade.

Quando a concentração dos tensoativos se encontra numa faixa de 30-60% em peso em temperaturas mais baixas (abaixo de 15°C), a fase micelar transforma em um cristal líquido hexagonal. Em temperaturas mais elevadas ela transforma-se em uma fase de cristal líquido lamelar. A 25°C, a fase de cristal líquido lamelar é detectada para além de 60% em peso (SULEK, et al.; 2010).

A estrutura da partícula tem uma grande influência na reologia e, portanto, na viscosidade dos sistemas de microemulsão. Dependendo da geometria das partículas, a viscosidade difere amplamente. As micelas cilíndricas mais longas apresentam uma maior viscosidade. Em concentrações mais altas, essas micelas cilíndricas se emaranham para formar uma estrutura mais rígida.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Formulação do sistema de microemulsão

As microemulsões foram preparadas utilizando-se os tensoativos comerciais não iônicos etoxilados NP4EO, NP6EO e NP95EO, com NP representando nonilfenol e nEO o número médio de unidades de óxido de etileno presentes na molécula de tensoativo. Os tensoativos utilizados não passaram por nenhum processo de purificação e todos foram comprados da Oxiteno (São Paulo, Brasil). O óleo de soja epoxidado foi fornecido pela INBRA INDÚSTRIAS QUÍMICAS LTDA (São Paulo, Brasil).

A água destilada foi utilizada nas formulações das microemulsões (A/O). As microemulsões foram desenvolvidos seguindo um estudo estatístico do tipo 2 com duplicata no ponto central, portanto as variáveis independentes estudadas foram: grau de etoxilação do tensoativo, concentração de tensoativo e concentração de óleo epoxidado (OSE). A resposta observada foi o coeficiente de atrito.

O desenho fatorial foi utilizado em três níveis: baixo (-1), médio (0) e alto (1). Os valores dos níveis são mostrados na Tabela 1. Todos os gráficos e cálculos dos efeitos foram obtidos com o software STATISTICA 7.0. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e o valor médio foi utilizado como resposta experimental.

**Tabela 1:** Fatores e níveis utilizados no delineamento experimental


Nível	Grau de Etoxilação	Concentração de Tensoativo (%)	Concentração de OSE (%)
-1	NP4EO	20	50
0	NP6EO	30	60
1	NP95EO	40	70

**Fonte:** Elaborado pelos autores

Uma vez selecionados os parâmetros, fatores e níveis é possível produzir a matriz de dados de entrada dentro do software. Com a combinação de fatores e níveis é possível analisar, por superfície de resposta, as condições que proporcionam coeficiente de atrito mais baixo e a condição para uma lubrificação mais eficaz no contato Aço-Aço (AISI 52100). Tabela 2 mostra a matriz de dados para os ensaios de lubrificação das microemulsões.

**Tabela 2:** Matriz dos dados experimentais de entrada para o ensaio do contato esfera-plano

Ensaio	Grau de Etoxilação	Concentração de Tensoativo	Concentração de OSE
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1



5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0

Fonte: Elaborado pelos autores

### 3.2. Determinação da viscosidade

As viscosidades dos tensoativos não iônicos individuais, óleo de soja epoxidado e dos sistemas de microemulsões foram medidas com um viscosímetro digital programável Brookfield (Middleboro, MA) DV-III ultra+ equipado com um pequeno adaptador de amostra SSA SC4-18/13R, e um revestimento de água SC4-45YD. O controle de temperatura foi realizado por meio de um banho termostático (MGW LAUDIA, modelo S-1) acoplado ao reômetro. Para cada amostra, 6,7mL foram transferidos para a câmara do viscosímetro e a temperatura foi ajustada para o valor desejado. Em seguida, as rotações foram ajustadas conforme necessário para garantir que as medições fossem feitas na faixa de medição de torque ideal do instrumento. Para tanto, foram realizadas leituras com variação da taxa de cisalhamento de 5 a 100s<sup>-1</sup>, nas temperaturas de 25, 40, 60, 80°C.

### 3.3. Tamanho das gotículas

O tamanho médio das gotículas das microemulsões foi determinado por dispersão de luz dinâmica utilizando o Zeta plus Particle Sizing da Brookhaven Instruments Corporation, (modelo 90plus/BI-MAS). A faixa de trabalho utilizada foi de 2 nm a 3 µm. As medidas foram realizadas em ângulo fixo de 90°. A medida do diâmetro foi realizada em triplicata a 25±0,2°C.

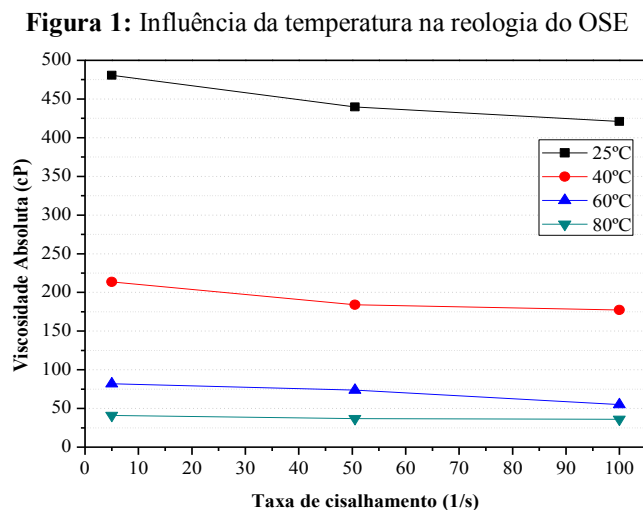
### 3.4. Avaliação do desempenho tribológico das microemulsões

Os ensaios de desempenho tribológico das microemulsões foram avaliados usando o equipamento High Frequency Reciprocating Rig (HFRR). As condições dos ensaios foram baseadas no padrão ASTM D6079-0423. Este consiste em um ensaio de movimento alternado para medir o atrito e o desgaste nas condições de lubrificação limite usando uma esfera no disco altamente tensionado. Tanto as esferas como o disco são feitos de aço AISI 52100. O par tribológico foi submetido a uma condição de 2 N, 50 Hz e submerso em 2 mL da emulsão durante 75 min a uma temperatura constante de 60°C. O par tribológico (esfera e disco) foi limpo por imersão em tolueno por 7 minutos, seco com ar quente e depois imerso por 3 minutos em acetona. Cada ensaio foi realizado em triplicata, a fim de fornecer o coeficiente médio de atrito relatado neste estudo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Determinação da viscosidade do OSE e dos tensoativos puros

A caracterização das estruturas presentes na microemulsão pode apresentar como a mesma atua no sistema ao qual está sendo utilizada e tem um papel crucial no estudo da sua estabilidade. O comportamento do fluxo do OSE foi investigado no intervalo de cisalhamento de 5-100 s<sup>-1</sup> e em diferentes temperaturas, variando de 25, 40, 60 e 80°C (Figura 1)



Fonte: Elaborado pelos autores

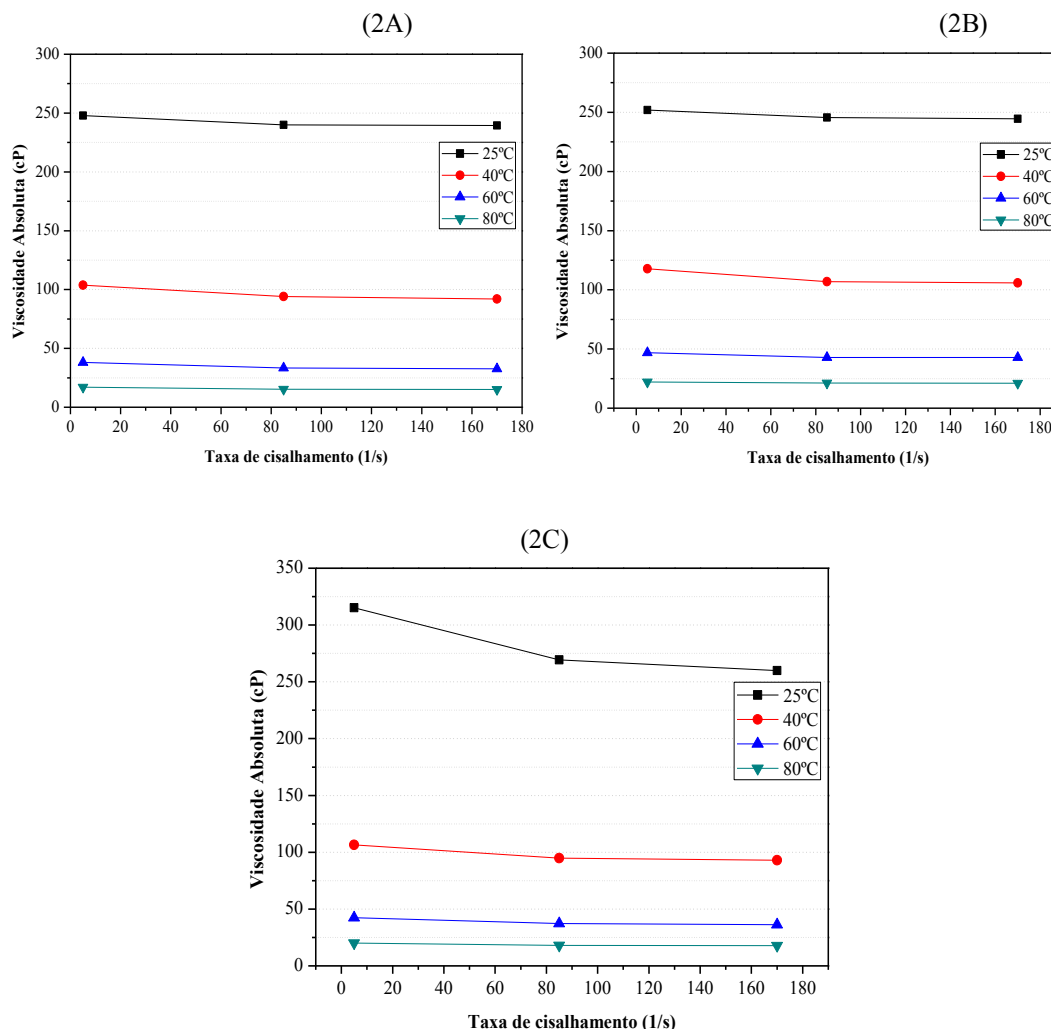
Como esperado, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade. Esta declinou de 480.7 cP a 25°C para 36.01 cP a 80°C, por exemplo. O alto valor de viscosidade à 25°C pode ser atribuído ao fato da reação de epoxidação que aumenta a viscosidade de óleos vegetais em uma ordem de magnitude. Este aumento ocorre devido o óleo epoxidado possuir maior peso molecular e estrutura química mais polar do que o óleo sem modificação química, resultando numa interação intramolecular mais forte. Além disso, o aumento da temperatura do lubrificante produz uma menor viscosidade, devido a maior energia potencial molecular e reduz as forças intermoleculares (ADHVARYU, 2005). Entretanto, o OSE apresentou comportamento newtoniano em todas as temperaturas analisadas, sem variação significativa da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento.

O comportamento do fluxo para os tensoativos individuais foram investigados no intervalo de cisalhamento de 5-170 s<sup>-1</sup> e em diferentes temperaturas, variando de 25, 40, 60 e 80 °C (Figura 2). Na Figura 2A-C nota-se um aumento de viscosidade à medida que o grau de etoxilação do tensoativo aumenta à 25°C, NP4EO, NP6EO e NP95EO de 251,95 cP, 274,94 cP, e 315,13 cP, respectivamente. Este fato é associado à estrutura molecular do tensoativo, isto é, quanto maior etoxilação maior a viscosidade.



Todavia, nota-se que a viscosidade dos tensoativos diminui com o aumento da temperatura, isto ocorre devido ao aumento dos movimentos intermoleculares e o movimento livre entre as moléculas, este aumento diminui o atrito entre elas e, conseqüentemente, diminui a viscosidade. Apresentado na Figura 2.

**Figura 2:** Viscosidade versus taxa de cisalhamento a diferentes temperaturas para os tensoativos individuais A) NP4EO; B) NP6EO; C) NP95EO



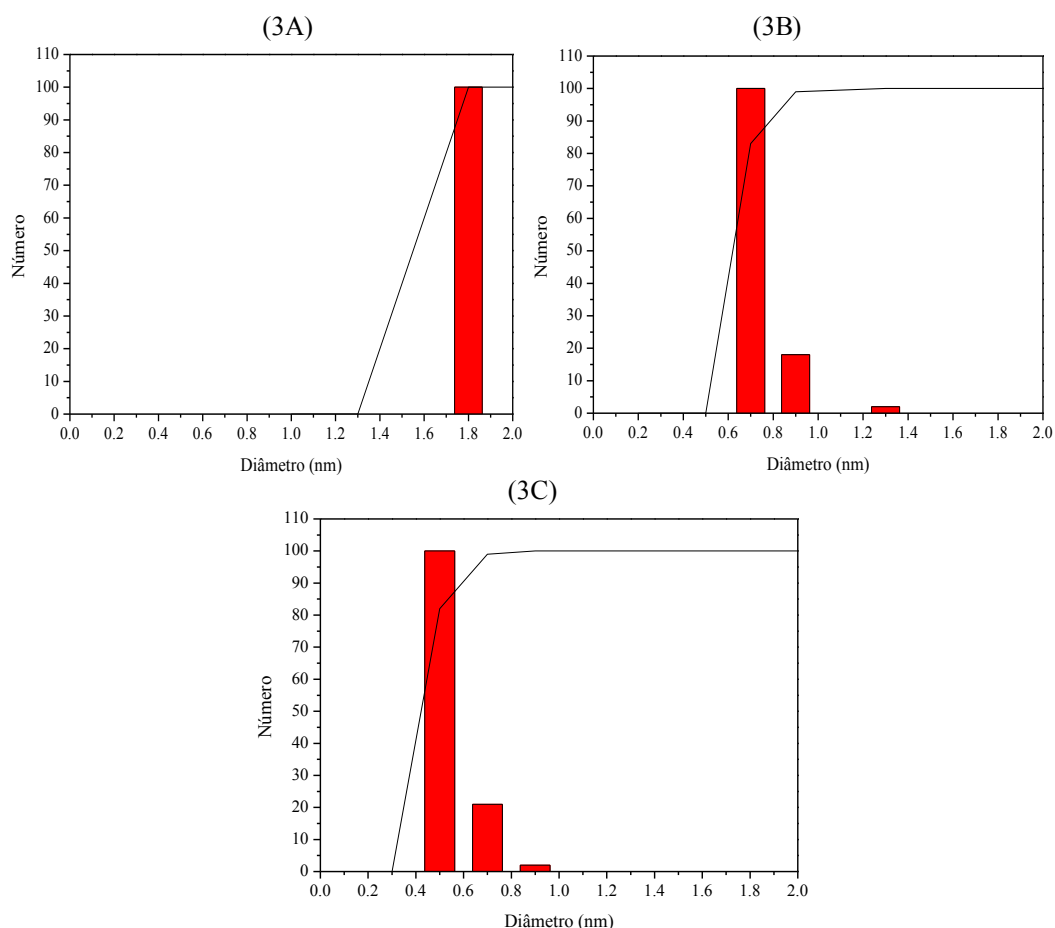
Fonte: Elaborado pelos autores

## 4.2. Tamanho das gotículas das microemulsões

A figura 3 mostra o tamanho médio dos agregados das amostras de microemulsões estabilizadas com tensoativo NP4EO, no qual seu tamanho varia de forma geral numa faixa de 0,5 a 1,8 nm. Nota-se que o sistema R4M1 apresenta apenas um grupo de aglomerado de agregados numa faixa de 1,8 nm. Conseqüentemente uma distribuição de tamanho mais homogêneo. No caso dos sistemas R4M2 e R4M3 pode-se observar que o tamanho dos agregados diminui, mas com um aumento da distribuição dos tamanhos dos agregados, sendo entre 0,7 e 1,3 nm para o R4M2 e 0,5 e 0,9 nm para a microemulsão R4M3.

A concentração dos tensoativos nas microemulsões aumenta de R4M1, R4M2 a R4M3 e os resultados mostram que o diâmetro dos agregados diminui. O fato das concentrações em tensoativo serem elevadas, entre 20 e 40%, tem-se sistemas vesiculares, e que terminam por diminuir a diâmetro pelo aumento da repulsão entre a parte polar dos tensoativos promovendo assim um empacotamento no sentido da fase óleo.

**Figura 3:** Tamanho dos agregados (A) R4M1; (B) R4M2; (C) R4M3



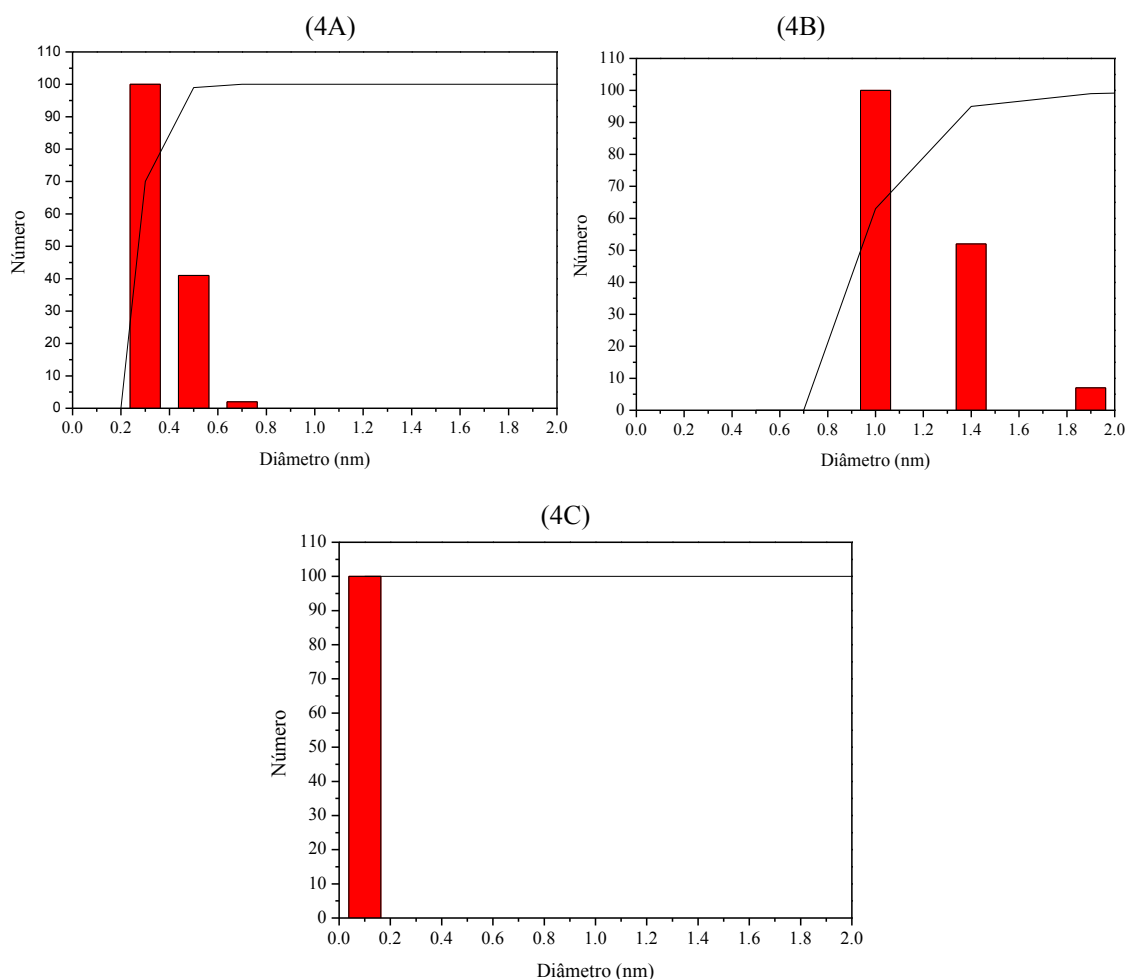
**Fonte:** Elaborado pelos autores

Para os sistemas contendo tensoativo NP6EO, nota-se que o tamanho dos agregados varia de 0,5 a 1,8 nm (Figura 6). Diferente do sistema contendo tensoativo NP4EO o aumento da concentração do tensoativo no sistema promove o aparecimento de uma sinergia, que indica uma inversão de fases.

Assim como apresentado para os sistemas contendo o tensoativo NP4EO, na faixa de concentração estudada o sistema apresenta um formato de vesículas, que inicialmente são inversas, e passam para os sistemas diretos com dimensões menores que o sistema R6M2. No caso do tensoativo NP6EO sua maior hidrofilia, comparada ao tensoativo NP4EO promove o

aumento do volume do núcleo aquoso da vesícula, chegando a inverter sua forma, de direta para inversa com o óleo no núcleo da vesícula.

Figura 4: Tamanho de partícula por número (A) R6M1; (B) R6M2; (C) R6M3

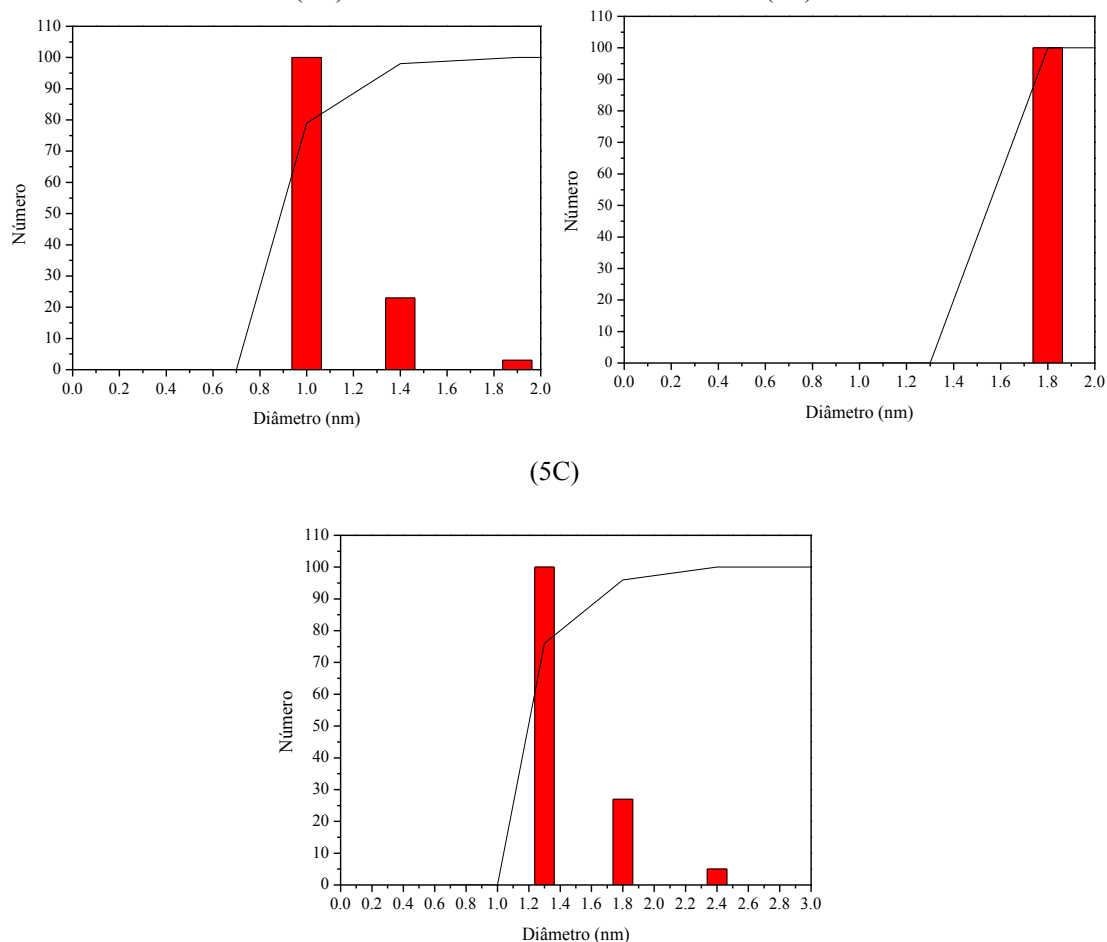


Fonte: Elabora pelos autores

Para os sistemas com tensoativo NP95EO o tamanho dos agregados varia de 1.0 a 2.4 nm (Figura 5). Observa-se neste caso que a distribuição do tamanho dos agregados passa por uma sinergia no sistema R95M2 em torno de 1,8 nm, mostrando uma distribuição de tamanha mais homogênea, neste sistema. Este fato indica que ocorre uma inversão de fases, pois nos sistemas R95M1 e R95M3 os tamanhos dos agregados são menores. No caso da transição do R95M1 para o R95M2, ocorre o aumento da concentração do tensoativo e, por conseguinte, o volume das vesículas, onde a fase aquosa está no interior, devido ao maior volume de óleo no sistema.

No caso da transição R95M2 para R95M3 ocorre definitivamente à inversão de fase, pois devido ao significativo aumento do volume aquoso da vesícula a fase orgânica passa a ser a fase interna da vesícula com um diâmetro de agregado menor que no sistema R95M2.

**Figura 5:** Tamanho de partícula por número (A) R95M1; (B) R95M2; (C) R95M3

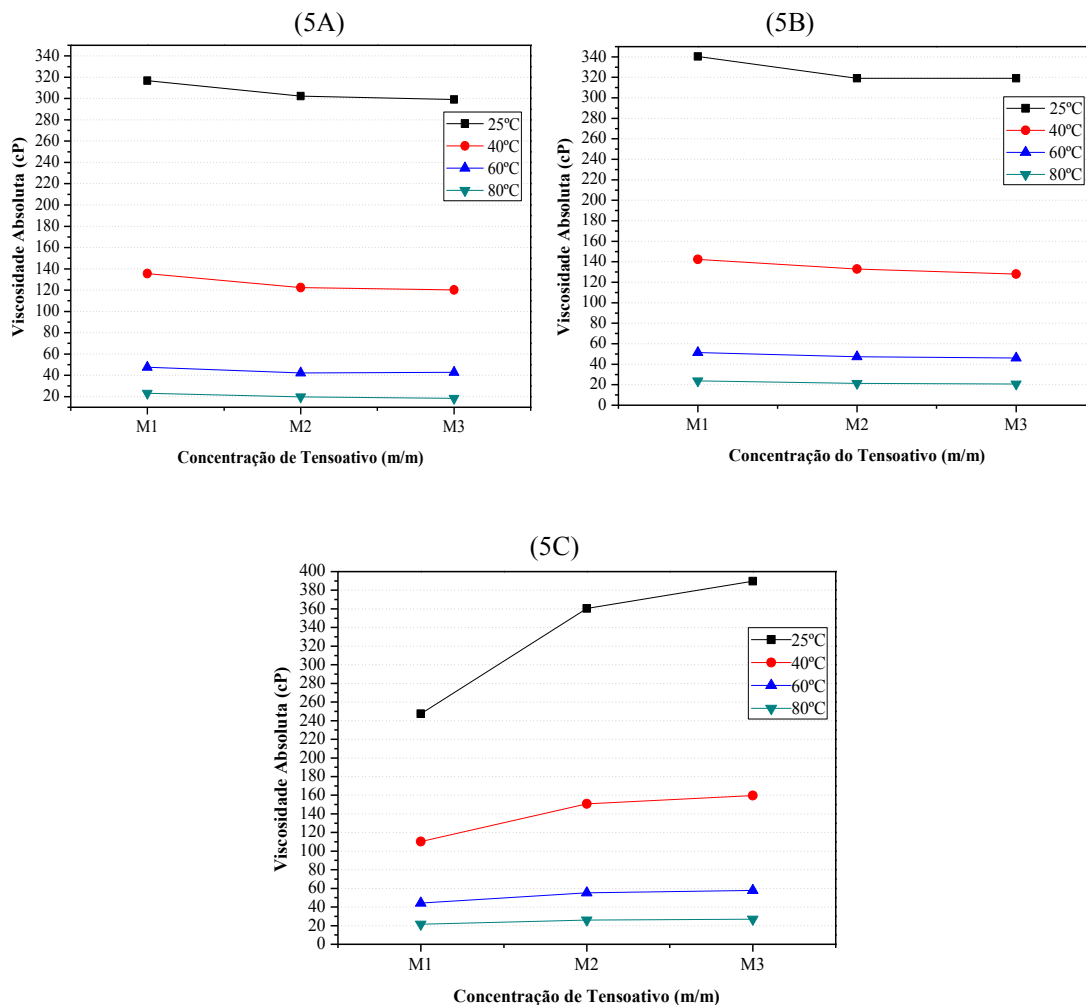


Fonte: Elaborado pelos autores

### 4.3. Influência da concentração do tensoativo na reologia

A Figura 6 A-C mostra a viscosidade em função da concentração dos componentes nos sistemas de microemulsão M1-M3. Os resultados mostraram que para as microemulsões desenvolvidas com NP4EO e NP6EO, a viscosidade nos sistemas diminui quando ocorre o aumento da concentração do tensoativo e diminui com a quantidade de óleo. Todavia, para as microemulsões com tensoativo NP95EO nota-se que a viscosidade aumenta à medida que a concentração do tensoativo aumenta (M1-M3). Provavelmente este aumento indica a transição estrutural no sistema da microemulsão (FANUN et al., 2008).

Figura 6: Viscosidade absoluta versus a concentração de tensoativo. A) NP4EO; B) NP6EO; C) NP95EO



Fonte: Elaborada pelos autores.

#### 4.4. Ensaio de contato esfera-plano (lubricidade)

Após os ensaios de HFRR, dois modelos matemáticos foram gerados, relacionando a saída de parâmetros (coeficiente de atrito e diâmetro de desgaste da esfera) com variáveis de entrada (grau de etoxilação, concentração de tensoativo e concentração de óleo epoxidado). Estes modelos codificados são apresentados nas equações para coeficiente de atrito (Equação 1 A-C).

$$\text{Cof} = 0,0497 + 0,0137 * C/T + 0,0030 * C/O + 0,0052 * C/T * C/O \quad (0.1A)$$

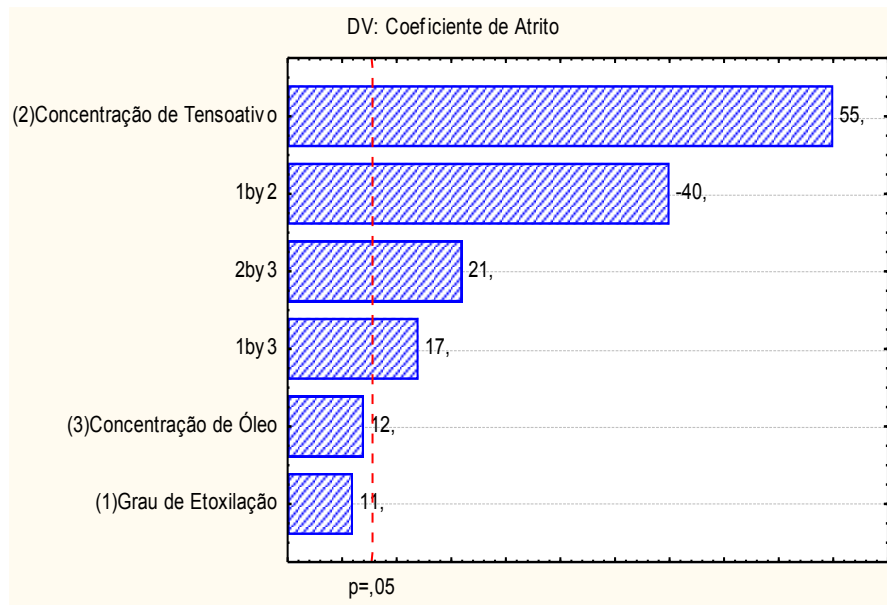
$$\text{Cof} = 0,0497 + 0,0027 * GE + 0,0137 * C/T - 0,0100 * GE * C/T + 0,00425 * GE + 0,0052 * C/T \quad (0.1B)$$

$$\text{Cof} = 0,0497 + 0,00275 * GE + 0,003 * C/O - 0,01 * GE + 0,00425 * GE * C/O + 0,00525 * C/O \quad (0.1C)$$

A Figura 6 ilustra o diagrama de pareto com os efeitos de cada parâmetro avaliado, abordando o efeito linear e combinação de cada variável da equação 0.1A-C. Como pode ser verificado no diagrama, a concentração de tensoativo tem efeito significativo positivo no

coeficiente de atrito e também o efeito da relação linear entre os parâmetros tem efeito significativo positivo. No entanto, a concentração de OSE e o grau de etoxilação não apresentaram relevância significativa como efeito de resposta.

Figura 6: Diagrama de pareto para o coeficiente de atrito



Fonte: Elaborado pelos autores

As equações (Equações 2 A-C) apresenta os modelos codificados que relaciona a escara de desgaste da esfera com as variáveis de entrada (grau de etoxilação, concentração de tensoativo e concentração de óleo epoxidado).

$$\text{Escala de desgaste} = 164,42 + 17,35 * C/T + 6,15 * C/O - 13,35 * C/T + 6,35 * C/O + 6,35 * C/T * C/O \quad (0.2A)$$

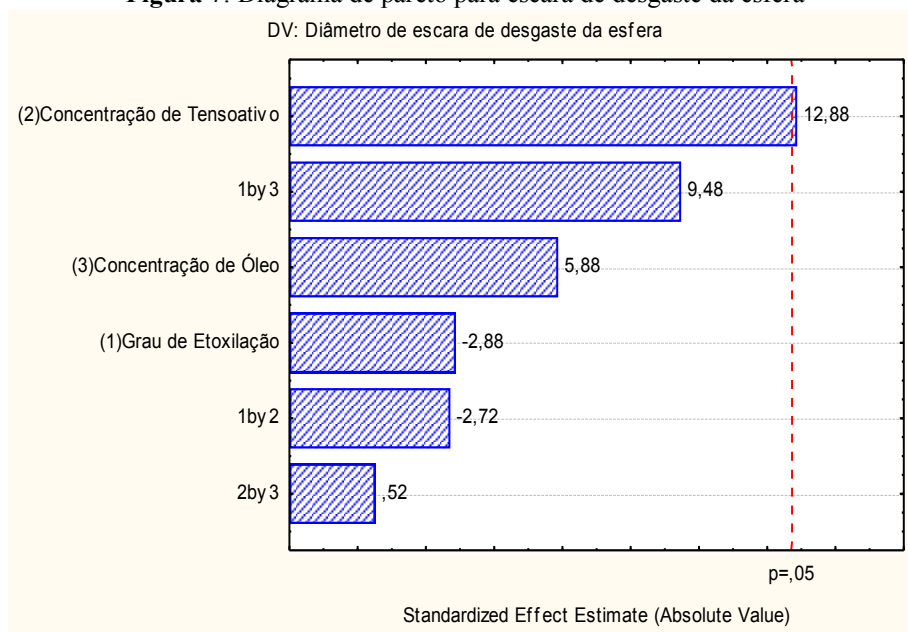
$$\text{Escala de desgaste} = 164,42 + 1,85 * GE + 6,15 * C/O - 13,35 * GE + 6,35 * GE * C/O + 6,35 * C/O \quad (0.2B)$$

$$\text{Escala de desgaste} = 164,42 + 1,85 * GE + 17,35 * C/T - 13,35 * GE * C/T + 6,35 * GE + 6,35 * C/T \quad (0.2C)$$

A Figura 7 ilustra o diagrama de pareto com os efeitos de cada parâmetro avaliado, abordando o efeito linear e combinação de cada variável da equação 0.2A-C. Como pode ser verificado no diagrama, a concentração de tensoativo tem um efeito significativo muito pequeno no coeficiente de atrito e também na relação linear entre os parâmetros não apresentaram relevância significativa como efeito de resposta.



**Figura 7:** Diagrama de pareto para escara de desgaste da esfera



Fonte: Elaborado pelos autores

A validade dos modelos encontrados para o coeficiente de atrito e escara de desgaste da esfera foram verificadas através da análise de variância (ANOVA) Tabela 3 e Tabela 4.

**Tabela 3:** ANOVA gerada para o Coeficiente de Atrito

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	0,003097	6	0,000516	11,643	1,302	Modelo Significativo
Resíduos	0,000133	3	0,000044			
Falta de ajuste	0,000132	2	0,000066	132,500	0,664	Modelo Preditivo
Erro puro	0,000001	1	0,000001			
Total	0,003230	9				

Coefficiente de determinação  $R^2 = 0,86994$ ;  $F_{6,3} = 8,94$ ;  $F_{2,1} = 199,5$

Fonte: Elaboro pelos autores

**Tabela 4:** ANOVA gerada para Escara de desgaste da esfera

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Fcal/Ftab	Significância
Regressão	7.573,856	4	1.893,464	9,664	1,86210	Modelo Significativo
Resíduos	979,620	5	195,924			
Falta de ajuste	975,120	4	243,780	54,173	0,241	Modelo Preditivo
Erro puro	4,500	1	4,500			
Total	8.553,476	9				

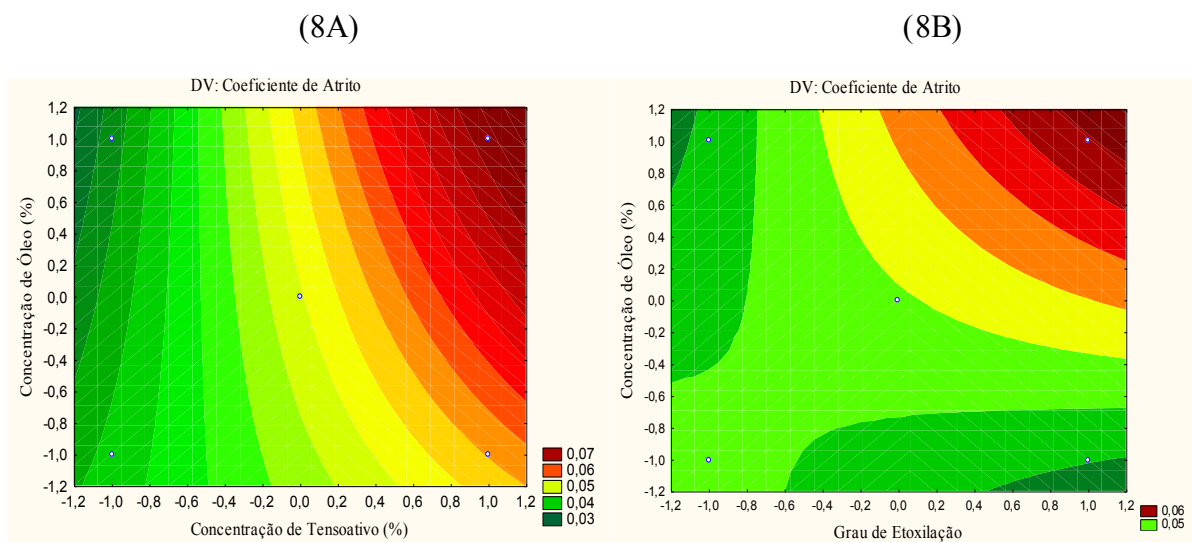
Coefficiente de determinação  $R^2 = 0,56224$ ;  $F_{4,5} = 5,19$ ;  $F_{4,1} = 224,6$

Fonte: Elaborado pelos autores

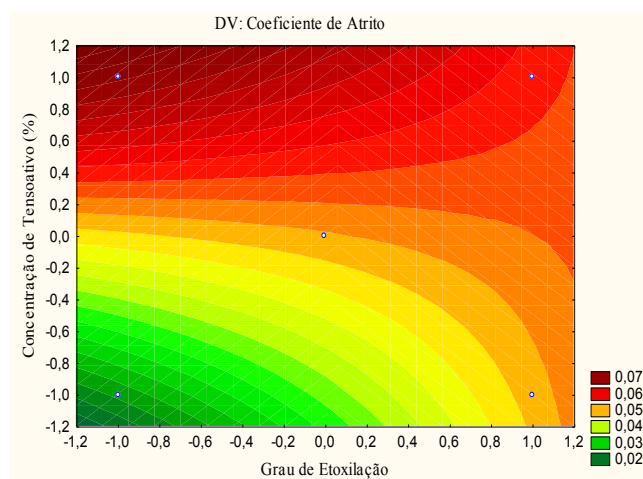
O valor do F calculado ( $F_{cal}$ ) foi comparado ao valor do teste F tabelado ( $F_{tab}$ ) para a distribuição de F a 95% de nível. Como se pode observar nas tabelas 4 e 5, todos os modelos apresentaram um valor do  $F_{cal}$  maior que o  $F_{tab}$ , indicando que a regressão ajusta aos pontos de forma significativa. O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) variou entre 0,86994 e 0,56224, nota-se que o coeficiente de regressão para escara de desgaste da esfera é relativamente baixo, de modo que o modelo aplicado teve melhor adequação para os dados de coeficiente de atrito.

O estudo dos principais efeitos sobre a lubricidade das microemulsões desenvolvidas também podem ser realizados por meio de análise das superfícies de respostas (Figura 8A-C) é possível verificar que os menores resultados de coeficiente de atrito para os níveis inferiores de concentração de tensoativo e maiores concentrações de óleo (Figura 8 A). Nota-se que a concentração de óleo epoxidado não tem muita influência quando está relacionada com o grau de etoxilação do tensoativo (Figura 8 B). Em relação à concentração de tensoativo e grau de etoxilação o coeficiente de atrito é menor para as menores concentrações de tensoativo e menor grau de etoxilação (Figura 8 C).

**Figura 8:** Superfície de resposta para o coeficiente de atrito: (A) Concentração de óleo em função da concentração de tensoativo, (B) Concentração de óleo em função do grau de etoxilação e (C) Concentração de tensoativo em função do grau de etoxilação



(8C)

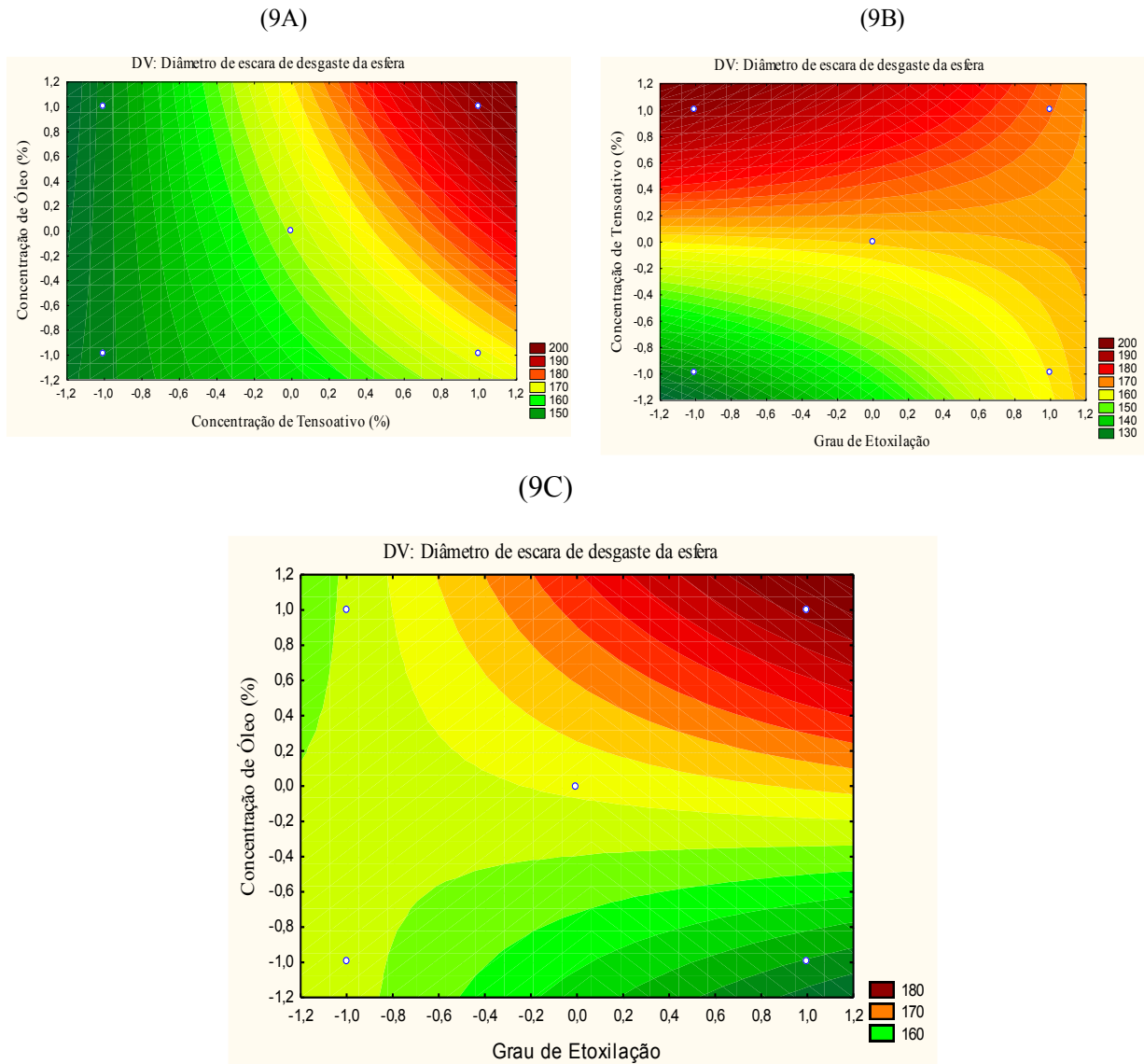


**Fonte:** Elabora pelos autores

Outro aspecto tribológico avaliado foi o diâmetro da escara de desgaste (WSD), medido após o término do ensaio através de microscopia ótica. A superfície de resposta gerada para os valores de WSD (Figura 9 A-C) confirma a influência da concentração do tensoativo etoxilado na lubricidade das microemulsões. Nota-se que para as microemulsões desenvolvidas com maiores concentrações de OSE e menores concentrações de tensoativos apresentaram um menor valor de WSD (Figura 9 A).

Também é observado que o menor grau de etoxilação e menor concentração de tensoativo apresentaram menores valores de WSD (Figura 9B). Isto ocorre devido o tensoativo apresentar melhor solubilidade no OSE (menor BHL) e conseqüentemente melhorando a sua eficiência no revestimento do metal e sua capacidade de lubrificação. Nota-se que o valor de WSD não apresenta mudanças significativas quando se relaciona a concentração de OSE e o grau de etoxilação do tensoativo (Figura 9 C).

**Figura 9:** Superfície de resposta para o coeficiente de atrito: (A) Concentração de óleo em função da concentração de tensoativo, (B) Concentração de óleo em função do grau de etoxilação e (C) Concentração de tensoativo em função do grau de etoxilação.



Fonte: Elaborado pelos autores

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com o estudo realizado observou-se que os sistemas microemulsionados que apresenta agregados micelares mais organizado e tamanho menores de partículas é o sistema que exibe menor concentração de tensoativo e maior concentração de óleo e menor grau de etoxilação (R4M1). Já o pH dos sistemas microemulsionados varia em torno de 7,5 a 7,8 mostrando que são sistemas estáveis. A viscosidade dos sistemas microemulsionados varia conforme houve variação de temperatura (25°C à 80°C).

Os sistemas desenvolvidos com maiores concentrações de tensoativos e maior grau de etoxilação apresentam maiores viscosidades. Portanto, as microemulsões que apresentaram melhor desempenho tribológico foram os sistemas microemulsionados desenvolvidos com tensoativo de menor grau de etoxilação e menor concentração.

## REFERÊNCIAS

ACHARYA, D.P.; HARTLEY, P. G. Progress in microemulsion characterization. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v.17, p.274-280, 2012.

ADHVARYU, A.; LIU, Z; ERHANB, S.Z. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial Crops and Products**. v.21, p.113-119, 2005.

CAMBIELLA, A.;BENITO, J.M.; PAZOS, C.; COCA,J.;HERNANDEZ,A.; FERNANDEZ,J.E. Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour. *Journal of Materials Processing Technology*. v. 184.p. 139–145, 2007.

CORREA, M.A.; SCARPA, M.V.; FRANZIN, M.CI.; OLIVEIR, A.G. On the incorporation of the non-steroidal anti-inflammatory naproxen into cationic O/W microemulsions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 43, P. 108-114, 2005.

FANUN, M. A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. **Journal of Molecular Liquids**. v. 142, p.103-110, 2008.

FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R.C.; CALDAS, J. N.; RAJAGOPAL, K. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**.v.48. p.169-184, 2005.

INBRA indústrias químicas Ltda. <https://www.inbra.com.br/>


KAMRANFAR, P.; JAMIALAHMADI, M. Effect of surfactant micelle shape transition on the microemulsion viscosity and its application in enhanced oil recovery processes. **Journal of Molecular Liquids**. v. 198, p.286-291, 2014.

KIBBEY, T. C.G.; CHEN, L.; DO, L.D.; SABATINI, D. A. **Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels**. *Fuel*. v.116, p.432-437, 2014.

KOSHIBA, Y.T.; TOMITA, T.; OHTANI, H. Oil-in-water microemulsion containing ferrocene: A new fire suppressant. **Fire Safety Journal**. v.98, P. 82-89, 2018.

KUMAR, D.; JENCY, D.; BISWAS, S.K. Tribology of steel/steel interaction in oil-in-water emulsion; a rationale for lubricity. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.345,p. 307-315, 2010.

PAJOUHANDEH, A.; KAVOUSI, A.; SCHAFFIE, M.; RANJBAR, M. Experimental measurement and modeling of nanoparticle-stabilized emulsion rheological behavior. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 520, p. 597-611, 2017.



SANTOS, I.C.V.M.R.; MARTELOTI, A.R.; OLIVEIRA, P.F.; MANSUR, C.R.E. **Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions.** *Fuel.* v. 210, p. 684-694, 2017.

SILVA, M.S.; EDSON.; FOLETTTO, L.; ALVES, S. M.; DANTAS, T. N. C.; NETO DANTAS, A. A. New hydraulic biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy. **Industrial Crops and Products.** v. 69, p.362-370, 2016.

SULEK, M.W.; A. BOCHO-JANISZEWSKA. The effect of ethoxylated esters on the lubricating properties of their aqueous solutions. **Tribology Letters.** v. 24, p. 187-194, 2010.

TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science.** v.2108-109, p.227-258, 2004.

WANG, J.;JING, H.;WANG, Y. Possible effects of complex internal structures on the apparent viscosity of multiple emulsions. **Chemical Engineering Science.**v. 135. p. 381–392, 2015.



# CAPÍTULO 29

## ESTUDO *IN SILICO* DE DERIVADOS DA D-GALACTOSE VISANDO A PROSPECÇÃO DE NOVOS MEDICAMENTOS

[Janine Siqueira Nunes](#), Mestranda em Ciências Farmacêuticas, UFPE  
[Pedro Victor Rodrigues da Silva](#), Graduando em Farmácia, UFCG  
[Jaqueline Siqueira Nunes](#), Doutorando em biotecnologia Renorbio/UFPB  
[Rodrigo Ribeiro Alves Caiana](#), Doutorando em Ciências Farmacêuticas, UFPE  
[Juliano Carlo Rufino Freitas](#), Doutor em Química, UFCG


### RESUMO

Os carboidratos estão presentes no desenvolvimento de muitos medicamentos produzidos pela indústria farmacêutica, o que os tornam importantes moléculas alvo para novas pesquisas. Com isso, o presente estudo teve por objetivo abordar as propriedades farmacológicas, toxicológicas e químicas dos derivados da D-galactose. Por meio dos programas SwissADME e *Osiris Preperty Explorer* foram obtidos resultados de parâmetros físico-químicos que são relevantes para os estudos de possíveis candidatos a fármacos. Todos os compostos oriundos da modificação estrutural da D-galactose apresentaram boa biodisponibilidade oral, ou seja, todos obedeceram às regras de Lipinski. Os compostos 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose e 6-*O*-acetil-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose apresentaram melhores perfis farmacocinéticos de absorção, enquanto que os compostos D-galactose, 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose e 6-*O*-acetil-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose se mostraram incapazes de penetrar na barreira hematoencefálica, indicando que essas substâncias possuem baixo potencial tóxico, mutagênico e tumor gênico. Por fim, foi realizada avaliação do potencial tecnológico dos compostos derivados da modificação da D-galactose através da plataforma PASS online, a qual avaliou a capacidade das substâncias derivadas mostrarem-se ativas frente à inúmeras atividades biológicas. Os melhores resultados obtidos para os compostos D-galactose e 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose, os quais apresentaram maiores probabilidades para atividades anti-inflamatória e antineoplásica. Deste modo, os compostos estudados apresentam bom potencial farmacológico, fomentando o desenvolvimento de novos estudos que possam cooperar de novos protótipos úteis para a indústria farmacêutica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Química Medicinal; carboidratos; estudos computacionais; propriedades farmacológicas, regra de Lipinski.

### INTRODUÇÃO

Os carboidratos representam uma importante classe de moléculas biológicas encontradas em plantas, animais e bactérias. Estima-se que a maior parte de toda a biomassa produzida na Terra é composta de diferentes carboidratos (DE MEDEIROS et al., 2020). Devido à sua ampla gama de atividades biológicas, os carboidratos representam uma ferramenta poderosa na biologia, química medicinal e como agente terapêutico na medicina.



Numerosas modificações de monossacarídeos estão presentes na natureza para atender à demanda de especificidade em processos biológicos (KÖLLMANN et al., 2018). As propriedades biológicas e industriais dos carboidratos tornam-nos objeto de inúmeros estudos, que vão desde a preparação de carboidratos até o mapeamento de vias metabólicas e o desenvolvimento de novos agentes terapêuticos (BERA et al., 2015).

Em procedimentos de desenvolvimento de medicamentos e métodos *in silico*, a modelagem ADMET (Absorção; Distribuição; Metabolismo, Excreção e Toxicidade) ganhou grande interesse em um sistema sólido de design de medicamentos. Substâncias promissoras estão sendo estudadas devido às suas propriedades farmacocinéticas, processos metabólicos, possível toxicidade, bem como resultados desfavoráveis (PRASANTH et al., 2020; AARJANE et al., 2021). Com o aumento do poder computacional, o estudo *in silico* levou à avaliação de novos fármacos ativos com menos efeitos colaterais (IBRAHIM et al., 2020).

Esses métodos computacionais são úteis para limitar o uso de modelos animais e auxiliar no projeto racional de candidatos a medicamentos novos e seguros. Durante o processo de desenvolvimento clínico de medicamentos, muitos candidatos a fármacos podem ser excluídos devido às questões farmacocinéticas (AARJANE et al., 2021). Além disso, os elevados custos financeiros e o tempo necessário para a produção de medicamentos são fatores preocupantes para o crescimento da indústria farmacêutica, que requer investimentos em P&D para a descoberta de novos medicamentos com maior eficiência e seletividade. Um gasto de \$ 800 milhões a \$ 1,4 bilhão e cerca de 15–25 anos foi estimado para o desenvolvimento de um novo medicamento. Assim, a fim de otimizar tempo e reduzir novos custos, o uso de inovações científicas e tecnológicas como ferramenta de pesquisa combinando conhecimentos multidisciplinares de informática, biotecnologia, química e biologia é essencial para a indústria farmacêutica de novos fármacos (BITTENCOURT et al., 2019).

Diante do exposto o foco deste trabalho foi realizar um estudo *in silico*, utilizando os programas SwissADME, *Osiris Preproperty Explorer* e a plataforma PASS online, de vários derivados da D-galactose visando o futuro emprego como protótipo de fármaco.

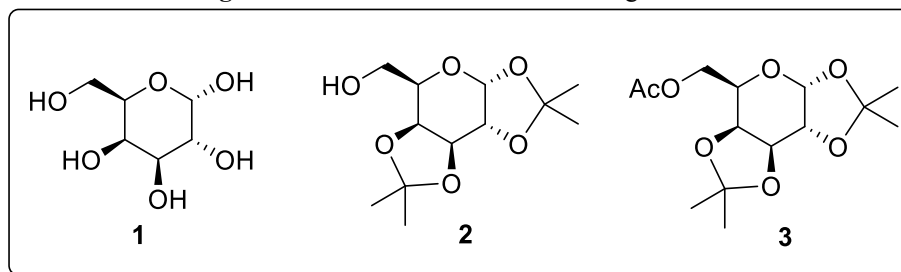
## **METODOLOGIA**

### **Análises *in silico***

Diferentes análises foram realizadas para D-galactose (**1**), 1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose (**2**) e 6-*O*-acetil-1,2:3,4-di-*O*-isopropilideno- $\alpha$ -D-galactopiranosose (**3**), figura 1, obtendo-se resultados quanto as suas características farmacocinéticas,

farmacodinâmicas, a semelhança com outros fármacos e a probabilidade de atividade. Para isso, foram utilizadas três plataformas: os programas *Osiris Property Explorer*, SwissADME e Previsão do espectro de atividade para substâncias (PASS) online.

**Figura 1.** Estrutura dos derivados da D-galactose.



**Fonte:** Própria autoria.

### ***Osiris Property Explorer***

A ferramenta *Osiris* é um software online capaz de gerar algoritmos preditivos de potencial risco toxicológico a partir da estrutura molecular estudada. Tal predição é baseada na comparação entre os fragmentos estruturais da molécula analisada com um conjunto de fragmentos do “Registro de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas” (RTECS), do “Centro de controle e prevenção de doenças” (CDC), um órgão norte-americano, e com mais de três mil fármacos comerciais (BRITO, 2010).

Após a análise, o programa expressa probabilidade da molécula demonstrar Mutagenicidade, Tumorigenicidade, Irritabilidade e Interferência na Reprodução Humana através de cores, onde a cor vermelha indica alto risco, a cor amarela risco moderado e a cor verde sem risco.

### **SwissADME**

Os valores de Log  $P_{o/w}$  consensual (cLogP), massa molecular (MM), N° de doadores de ligação de hidrogênio (nDLH), N° de aceptores de ligação de hidrogênio (nALH), N° de violações da regra de Lipinski, absorção gastrointestinal, a permeação na barreira hematoencefálica (BHE), Área da Superfície Polar Topológica (TPSA) e a presença de fragmentos moleculares de alerta foram obtidos através da plataforma digital de bioinformática SwissADME, a qual compila a contribuição de diferentes autores na área de química medicinal e quimioinformática para processar diferentes análises *in silico* (DAINA; MICHIELIN; ZOETE, 2017).

## PASS online

A ferramenta PASS online foi projetada com o objetivo de avaliar o potencial biológico geral de uma molécula orgânica sobre o organismo humano. Esta ferramenta faz uso de uma abordagem *Quantitative structure-activity relationships* (QSAR) que se baseia na decomposição da molécula em descritores 2D e/ou 3D, seguida da geração de modelos obtidos de ligantes bioativos (MALGORZATA; GRIFFITH, 2013).

Mais de 3500 atividades biológicas potenciais são analisadas, incluindo os efeitos farmacológicos, mecanismos de ação, efeitos tóxicos e adversos, interação com enzimas metabólicas e transportadores, ação toxicológica para alguns organismos, tais como protozoários, microrganismos e organismos terrestres e aquáticos relacionados a impacto ambiental entre outras informações (OLIVEIRA, 2014).

O programa consulta um banco de dados e realiza a comparação entre a molécula estudada e outras moléculas com atividade biológica definida, fornecendo uma previsão das possíveis atividades que a molécula teste possa expressar. Os resultados são expressos em probabilidade de a molécula ser ativa para determinada atividade biológica ( $P_a$  – probabilidade de “ser ativo”) e probabilidade da molécula ser inativa para determinada atividade biológica ( $P_i$  – probabilidade de “ser inativo”) (CHAND, 2011; KHURANA et al., 2011).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores sólidos tem vantagens significativas, entre elas a facilidade de separação do produto, reaproveitamento do catalisador, fácil manuseio e redução da quantidade de resíduos. Desta forma, várias reações orgânicas podem ser catalisadas de forma eficiente por ácidos heterogêneos (DAVOD et al., 2016).

Diante da conhecida importância dos carboidratos no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias farmacêuticas, químicas e industriais (FRANCO et al., 2015; MOURA et al., 2018), bem como a expectativa de boa biocompatibilidade destes produtos e seus derivados (DELBIANCO et al., 2016), o próximo passo da pesquisa foi realizar um levantamento das propriedades farmacológicas, toxicológicas e químicas dos compostos obtidos durante o processo de per-*O*-acetilação da D-galactose (Tabela 4) a fim de identificar

características que fomentem o desenvolvimento de estudos mais avançados que visem a obtenção de novos fármacos a partir destes compostos.


**Tabela 11.** Propriedades farmacológicas, toxicológicas e químicas *in silico* dos compostos 1-3 calculadas pelo SwissADME e *Osiris Preperty Explorer*.

Propriedades	Compostos		
	1	2	3
MM	180,16	260,28	302,32
nDLH	5	1	0
nALH	6	6	7
Lipinski	0	0	0
cLogP	-2,16	0,62	1,15
TPSA	110,38	66,38	72,45
%ABS	70,92 %	86,10 %	84,00 %
Absorção GI	Baixa	Alta	Alta
BHE	Não	Não	Não
Fragmentos de alerta	Não	Não	Não
Toxicidade Crônica	Baixo risco	Baixo risco	Baixo risco

MM: Massa molecular; nDLH: N° de doadores de ligação de hidrogênio; nALH: N° de aceptores de ligação de hidrogênio; Lipinski: N° de violações da regra de Lipinski; cLogP: Log  $P_{o/w}$  consensual; TPSA: área da superfície polar topológica em Å<sup>2</sup>; %ABS: percentual de absorção oral teórico; Absorção GI: Absorção gastrointestinal; BHE: Permeante da barreira heamatoencefálica.

**Fonte:** Própria autora, 2020.

Primeiramente, foi analisado a probabilidade destes compostos serem bem absorvidos por via oral de acordo com a “Regra dos 5” desenvolvida por Lipinski (2004). A obtenção de compostos com a capacidade de serem bem absorvidos por via oral é de grande interesse devido os benefícios singulares atribuídos a esta via de administração, como a conveniência, baixo custo, possibilidade de autoadministração, maior adesão ao tratamento e menores riscos de desencadear infecções sistêmicas no usuário (GOLAN et al., 2014). Desta forma, Lipinski (2004) determinou experimentalmente um conjunto de parâmetros físico-químicos que um composto deve satisfazer para que seja esperado uma boa absorção pela via oral, que são: massa molecular (MM) menor do que 500 Daltons, coeficiente de partição (cLogP) menor que 5, máximo de cinco grupos doadores de ligação de hidrogênio (nDLH) e máximo de dez grupos aceptores de ligação de hidrogênio (nALH). Conforme apresentado na Tabela 4, é possível notar que todos os compostos avaliados não violam nenhuma das regras determinadas por Lipinski, sendo, portanto, esperado que estes apresentem boa biodisponibilidade ao serem administrados por via oral.



Adicionalmente, para que um composto passe pelas diferentes etapas do processo de desenvolvimento e venha a se tornar um fármaco, este deve apresentar, além de uma boa atividade biológica, a capacidade de penetrar as barreiras corporais e atingir seus locais de ação em um processo que é regido por suas propriedades farmacocinéticas. Entre os diferentes parâmetros farmacocinéticos conhecidos, a lipofilicidade (expressa pelos valores de LogP) destaca-se como um dos principais pontos envolvidos no processo de absorção, distribuição, biotransformação e excreção de um fármaco, em que diferentes autores defendem a existência de um intervalo de valores de LogP que um composto deve apresentar para que sejam observadas boas propriedades farmacocinéticas (BARREIRO; FRAGA, 2015).

Ao analisar 2.245 fármacos com bons padrões de absorção oral, Lipinski (2004) determinou que este intervalo de lipofilicidade ideal englobasse os valores de LogP menores que 5, o que é justificado pelo fato de fármacos muito lipofílicos mostram-se insolúveis nos líquidos corpóreos, não interagindo satisfatoriamente com as células, e conseqüentemente, sua absorção é prejudicada (WHALEN; FINKEL; PANAVELIL, 2016). Junto a isso, Barreiro e Fraga (2015) defendem que os valores de LogP mínimos necessários para um bom comportamento farmacocinético encontram-se por volta de 1, uma vez que valores menores que 1 caracterizariam fármacos com alta hidrofílicidade, o que impossibilita sua passagem por membranas celulares ricas em lipídeos (WHALEN; FINKEL; PANAVELIL, 2016).

Desta forma, é possível notar que as modificações realizadas na estrutura de D-galactose promoveram uma melhoria nos valores de cLogP (Tabela 4), os quais passaram de -2,16 da D-galactose para valores próximos ou maiores que 1, para os compostos **2** e **3**.

Este impacto promovido pelas modificações estruturais é evidenciado mais claramente quando avaliamos as mudanças ocorridas nos valores de Área da Superfície Polar Topológica (TPSA) e no percentual de absorção teórico (%ABS) dos compostos **2** e **3** (Tabela 4). As modificações da D-galactose desencadearam uma diminuição nos valores de TPSA, impactando positivamente nas propriedades farmacocinéticas dos compostos obtidos, uma vez que o abaixamento do valor de TPSA aumenta a probabilidade de permeabilidade nas membranas biológicas (ULLAH et al., 2019).

Além disso, o favorecimento na absorção também é notado pela melhoria do %ABS, o qual é calculado pela equação:  $\%ABS = 109 - (0.345 \times TPSA)$ . Conforme apresentado na Tabela 4, os valores de %ABS passaram de 70,92 % da D-galactose para 86,10 % e 84,00 % para os compostos **2** e **3**.



Adicionalmente, a avaliação da absorção gastrointestinal (GI) gerada pelo SwissADME de acordo com o que é proposto por Daina e Zoete (2016) (Tabela 4) corrobora o que foi apresentado pelas avaliações anteriores, uma vez que a D-galactose demonstrou uma expectativa baixa absorção GI ao passo que os compostos **2** e **3** apresentaram uma expectativa de alta absorção.


Em conjunto, as análises de cLogP, TPSA, %ABS e absorção GI apontam que as modificações na estrutura molecular da D-galactose proporcionaram uma melhoria nas características farmacocinéticas destes compostos, principalmente no que se refere a seus perfis de absorção, provendo compostos com promissoras aplicabilidades.

Também foi analisado a capacidade destes compostos permearem através da barreira hematoencefálica (BHE), notando-se que os compostos **1-3** não apresentam a capacidade teórica de penetrarem esta barreira e atingir o sistema nervoso central. Um menor contato de um fármaco com o sistema nervoso central a partir de sua permanência no sistema periférico pode trazer alguns benefícios, como por exemplo, a diminuição de efeitos adversos centrais, como acontece com os fármacos anti-histamínicos de segunda geração, os quais dificilmente atravessam a BHE reduzindo o aparecimento de efeitos adversos como a sedação (BOUSQUET et al., 2001).

Junto a isso, é possível notar com o auxílio do SwissADME que os compostos **1-3** não apresentam em sua estrutura molecular fragmentos que são indicativos de alerta (Tabela 4), de acordo com a lista de Brenk e colaboradores (2008), a qual elenca um conjunto de fragmentos moleculares conhecidos por serem tóxicos, quimicamente reativos, metabolicamente instáveis ou serem responsáveis por padrões farmacocinéticos insatisfatórios. Além disso, a análise através do *Osisris Property Explorer* apontou uma expectativa de baixa toxicidade crônica para estes compostos, não sendo esperado, portanto, o desenvolvimento de efeitos mutagênicos, tumorigênicos, irritantes e efeitos sobre a reprodução por parte destes compostos.

Tais resultados corroboram a expectativa de boa biocompatibilidade destes compostos, uma vez que são oriundos de produtos naturais (DELBIANCO et al., 2016), e enaltecem a viabilidade de aplicação tecnológica dos mesmos, uma vez que um dos principais fatores que impedem o desenvolvimento de estudos envolvendo candidatos a fármacos são padrões toxicológicos indesejáveis (MODA, 2011).

De forma conjunta, as boas características farmacocinéticas e toxicológicas demonstradas pelos compostos avaliados (Tabela 4), em especial os compostos **2** e **3**, fomentam



a aplicação destas moléculas em estudos que visem a obtenção de novos protótipos farmacêuticos, uma vez que 80% das protótipos que adentram nas etapas de desenvolvimento de um novo fármaco não alcançam os estudos clínicos, notando-se que 50% delas obtém este insucesso devido às suas propriedades farmacocinéticas e toxicológicas desfavoráveis (SILVA, 2016).

Em sequência foi avaliado o potencial tecnológico dos compostos que foram obtidos a partir da D-galactose, os compostos **1** e **2**, a partir da plataforma PASS online, a qual possibilitou avaliar a probabilidade de os compostos mostrarem-se ativos frente a mais de 3500 atividades biológicas (Oliveira, 2014). Os resultados foram expressos em valores de possibilidade “de ser ativo” (Pa), indicando basicamente a probabilidade percentual daquele composto vir a desempenhar determinada ação.

Diversas atividades interessantes foram relatadas pela plataforma, denotando a capacidade de interação com diferentes alvos biológicos, como enzimas e receptores. Como resultado principal, foi notado uma elevada probabilidade destes compostos apresentarem uma atividade anti-inflamatória, uma vez que os valores de Pa foram de 98,3% e 98,1% para os compostos **1** e **2**, respectivamente, e antineoplásica, com os valores de Pa iguais a 86,8% e 87,3%, respectivamente.

Corroborando estes resultados, é possível encontrar na literatura relatos de derivados glicídicos com atividade anti-inflamatória, podendo-se citar como exemplo o trabalho desenvolvido por Chung e colaboradores (2014), os quais isolaram diferentes compostos pertencentes a esta classe com atividade anti-inflamatória contra células da linhagem RAW 264,7 de macrófagos murínicos. Adicionalmente, a atividade antineoplásica de compostos derivados de outra hexopiranoose, a D-glicose, também foi explorada por Santos e colaboradores (2017), os quais desenvolveram sinteticamente diferentes compostos ativos contra quatro diferentes linhagens tumorais em concentrações micromolares.

Adicionalmente, outros potenciais foram apontados para os compostos **1** e **2**, como o potencial antipsoriático (Pa igual a 80,4% e 78,7%, respectivamente), antifúngico (Pa igual a 52,3% e 56,3%, respectivamente), antibacteriano (Pa igual a 53,2% e 53,3%, respectivamente), antiparasitário (Pa igual a 55,1% e 52,4%, respectivamente), antiviral (Pa igual a 51,6% e 48,1%, respectivamente), entre outros.

Os resultados aqui apresentados são indicativos de boas características farmacocinéticas, toxicológicas, químicas e biológicas dos compostos avaliados,

principalmente os compostos **1** e **2**, demonstrando o quão promissores estes se mostram, marcando os primeiros passos do processo de descoberta de novos fármacos e fomentando o desenvolvimento de estudos futuros envolvendo tais moléculas bem como seus derivados.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos *in silico* demonstraram que os compostos obtidos no presente trabalho são interessantes candidatos a serem submetidos a testes de atividade biológica tanto *in vitro* quando *in vivo*, na perspectiva de obtenção de *hits* e protótipos de fármaco, apresentando uma probabilidade comprovada de desencadear diferentes efeitos farmacológicos, podendo agir por diferentes vias sem apresentar efeitos tóxicos e com a probabilidade de administração oral. Pode-se concluir que os resultados obtidos são suficientes para promover o desenvolvimento de mais estudos que visem explorar as atividades que os derivados da D-galactose possam expressar, buscando identificá-las, entende-las e molda-las, colaborando para o processo de desenvolvimento de novos medicamentos.

## REFERÊNCIAS

- AARJANE, M.; SLASSI, S.; GHALEB, A.; TAZI, B.; AMINE, A. Synthesis, biological evaluation, molecular docking and *in silico* ADMET screening studies of novel isoxazoline derivatives from acridone. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103057, 2021.
- BARREIRO, E. J.; FRAGA, C. A. M. **Química Medicinal: As bases moleculares da ação dos fármacos**. 3ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- BERA, S.; MONDAL, D.; MARTIN, J. T.; SINGH, M. Potential effect of ultrasound on carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 410, p. 15-35, 2015.
- BITTENCOURT, J. A.; NETO, M. F.; LACERDA, P. S.; BITTENCOURT, R. C.; SILVA, R. C.; LOBATO, C. C.; SANTOS, C. B. *In silico* evaluation of ibuprofen and two benzoylpropionic acid derivatives with potential anti-inflammatory activity. **Molecules**, v. 24, n. 8, p. 1476, 2019.
- BOUSQUET J.; VAN CAUWENBERGE P.; KHALTAEV N. Aria Workshop Group; World Health Organization. Allergic rhinitis and its impact on asthma. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology**. v. 108, p. 147-334, 2001.
- BRENK, R.; SCHIPANI, A.; JAMES, D., KRASOWSKI, A.; GILBERT, I.H.; FREARSON, J.; WYATT, P.G. Lessons learnt from assembling screening libraries for drug discovery for neglected diseases. **ChemMedChem**, v. 3, n. 3, p. 435–444, 2008.

BRITO, M. A. Avaliação de propriedades farmacológicas de fármacos *in silico* no curso experimental de química medicinal. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [S.I.], v. 17, n. 4, p. 22-29, 2010.

CHAND, B. Structure – Bioactivity – Relationships and crystallographic analysis of secondary interactions in Pregnane-Based Steroids. **Journal Chemical Crystallography**. v. 41, n. 12, p. 1901-1926, 2011.

CHUNG, I.; KIM, Y.; ALI, M.; KIM, S.; PARK, I.; KIM, E.; YANG, Y.; PARK, H.; SON, E.; AHMAD, A. Triterpene glycosides from red ginseng marc and their anti-inflammatory activities. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 24, n. 17, p. 4203-4208, 2014.

DAINA, A; MICHELIN, O; ZOETE, V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. **Scientific Reports**, v. 7, p. 42717, 2017.

DAVOD, F. KIASAT, A. R.; ENJILZADEH, M.; CHERAGHCHI, M. One-Pot Synthesis of 14-Aryl-14 H-dibenzo [a, j] xanthene Derivatives Catalyzed by Nano-Alumina Sulfuric Acid Through Solvent-Free Conditions. **Letters in Organic Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 58-66, 2016.

DELBIANCO, M.; BHARATE, P.; VARELA-ARAMBURU, S.; SEEBERGER, P. H. Carbohydrates in Supramolecular Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 1693-1752, 2016.

DE MEDEIROS, H. I. R., DE MEDEIROS, I. L.; DA SILVA, B. B. M.; AGUIAR, C. E. R.; DE SOUSA FERREIRA, F. E.; FERNANDES, N. D.; DE MEDEIROS JÚNIOR, F. C. Síntese e bioensaio toxicológico frente a larvas de artemia salina lixiviação de um derivado de carboidrato. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, pág. 63868-63873, 2020.

FRANCO, L. L.; BRANDÃO, M. C.; FILHO, J. D. S.; ALVES, R. J. Síntese de n-glicosilsulfonamidas derivadas de d-glicose e n-acetilglicosamina. **Química Nova**. São Paulo, v.38, n. 8, p. 1044-1052, 2015.

GOLAN, D. E.; TASHJIAN JUNIOR, A. H.; ARMSTRONG, E. J.; ARMSTRONG, A. W. Princípios de farmacologia: a base fisiopatológica da farmacoterapia. 3ª ed. Rio de Janeiro: **Guanabara Koogan**, 2014.

IBRAHIM, M. T.; UZAIRU, A.; SHALLANGWA, G. A.; IBRAHIM, A. *In-silico* studies of some oxadiazoles derivatives as anti-diabetic compounds. **Journal of King Saud University-Science**, v. 32, n. 1, p. 423-432, 2020.

LIPINSKI, C. A. Lead and drug-like compounds: the rule-of-five revolution. **Drug discovery today: Technologies**. v. 1, n. 1, p. 337-341, 2004.

MALGORZATA, N.D.; GRIFFITH, R. Combination of ligand- and structure based methods in virtual screening. **Drug Discovery Today: Technologies**. v. 10, n. 3, p. 395-401, 2013.

MODA, T. L. **Modelagem *In silico* de propriedades farmacocinéticas para a avaliação de candidatos a novos fármacos**. 2011. 218 f. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2011.

MOURA, A. L.; LIMA, L. M. A.; BEZERRA, G. B.; FREITAS, J. J. R. BELIAN, M. F.; RAMOS, C. S.; AVELINO, R. A.; FREITAS FILHO, J. R. *O*-glicosídeos 2, 3-insaturados: aplicações, rearranjo de ferrier e reações. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 5, p. 550-566, 2018.

OLIVEIRA, M. L. G. **Avaliação *in silico* do potencial farmacológico e toxicológico de friedelanos, lupanos e derivados**. 2014. 380 f. Tese (doutorado em ciências – química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

KHURANA, N. I.; MOHAN, P. S.; GAJBHIYE, A.; GOEL, R. K. PASS assisted prediction and pharmacological evaluation of novel nicotinic analogs for nootropics activity in mice. **European Journal of Pharmacology**. v. 662 n. 1-3, p. 22-30, 2011.

KÖLLMANN, CHRISTOPH; JONES, PETER G.; WERZ, DANIEL B. Synthesis of 5-C-Methylated d-Mannose, d-Galactose, l-Gulose, and l-Altrose and Their Structural Elucidation by NMR Spectroscopy. **Organic letters**, v. 20, n. 4, p. 1220-1223, 2018.

PRASANTH, D. S. N. B. K.; AMINABEE, S. K.; RAO, A. L.; TEJA, N.; BHARGAVI, K.; MONIKA, C.; PANDA, S. P. Anthelmintic activity of *Mansoa alliacea* against *Pheretima posthuma*: *In vitro* and *In silico* approach. **Thai Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, 2020.

SANTOS J. A. M.; SANTOS C S.; ALMEIDA C. L. A., SILVA T. D. S.; FREITAS FILHO J. R.; MILITÃO G. C. G.; MENEZES, P. H.; Structure-based design, synthesis and antitumoral evaluation of enulosides. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v. 128, p. 192-201, 2017.

SILVA, D. F. **Avaliação da atividade biológica do  $\beta$ -citronel sobre *Candida albicans*** (Dissertação de mestrado). 2016. 62 f. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais Sintéticos e Bioativos – Farmacologia – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

ULLAH, A.; PROTTOY, N.I.; ARAF, Y.; HOSSAIN, S.; SARKAR, B.; SAHA, A. Molecular Docking and pharmacological property analysis of phytochemicals from *clitoria ternatea* as potent inhibitors of cell cycle checkpoint proteins in the cyclin/cdk pathway in cancer cells. **Scientific Research Publishing**, v. 9, n. 3, p. 1-14, 2019.

WHALEN, K.; FINKEL, R.; PANAVELIL, T. A. **Farmacologia ilustrada**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016.



# CAPÍTULO 30

## PERFIL QUÍMICO E ATIVIDADE FUNGICIDA DA NANOEMULSÃO INCORPORADA COM O ÓLEO ESSENCIAL DE *BA-HAR*

[Maria Giullia Alves Carneiro Felizardo](#), Graduanda de Química Industrial, UFMA  
[Thaylanna Pinto de Lima](#), Graduanda em Química Industrial, UFMA  
[Thércia Gabrielle Teixeira Martins](#), Graduanda em Química Industrial, UFMA  
[João Pedro Mesquita Oliveira](#), Graduando em Química Industrial, UFMA  
[Nestor Everton Mendes Filho](#), Doutorado em Química, UFMA  
[Victor Elias Mouchrek Filho](#), Doutorado em Química, UFMA  
[Gustavo Oliveira Everton](#), Doutorado em Química, UFMA

### RESUMO

O aumento de cepas resistentes aos antifúngicos convencionais faz com que aja uma necessidade de estudos relacionados a práticas terapêuticas alternativas, como plantas medicinais. Este estudo tem por objetivo avaliar o perfil químico e a atividade fungicida da nanoemulsão do óleo essencial obtido de *Ba-har* (Pimenta síria). Os grãos moídos de *Ba-har* foram obtidos no município de São Luís (MA). O perfil fitoquímico do material vegetal foi executado com base na metodologia de Matos (2009). Para extração do óleo essencial utilizou-se 100g do material vegetal, sendo o isolamento do óleo essencial pela técnica de hidrodestilação conduzida a 100°C/3h. Para quantificação dos fenólicos totais presentes no OE foi utilizado o método de Folin-Ciocalteu. Para os flavonoides totais utilizou-se o método de complexação com  $AlCl_3$ . A nanoemulsão óleo-em-água foi formulada pelo método de baixa energia de inversão de fases utilizando o óleo essencial, surfactante não iônico e água, sendo a nanoemulsão obtida submetida a testes de estabilidade termodinâmica. Os óleos essenciais e nanoemulsões estáveis foram submetidas a avaliação da ação fungicida frente cepas de *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Colletotrichum gloeosporioides* (ATCC 96723) e *Penicillium chrysogenum* (ATCC 10106). A atividade fungicida foi realizada segundo o CLSI (2020) pelo método de Diluição em Caldo para obtenção da Concentração Inibitória Mínima (CIM) e semeadura em ágar para Concentração Fungicida Mínima (CFM). Os resultados obtidos para o teor fenólico total foram quantificados em 348,3 mg EAT g<sup>-1</sup> e 346,21 mg EQ g<sup>-1</sup> para flavonoides. O óleo essencial *Ba-har* foi mais eficiente ao inibir o *A. niger*, pois apresentou a menor CIM (200 µg mL<sup>-1</sup>), seguido por *P. chrysogenum* (250 µg mL<sup>-1</sup>) e posteriormente por *C. gloeosporioides* (300 µg mL<sup>-1</sup>). A identificação dos metabolitos secundários presentes em *Ba-har* foi bastante considerável, visto que estes são responsáveis pelas propriedades biológicas, inspirando assim a continuidade dos estudos relacionados a suas atividades biológicas. Quanto ao teor fenólico total e flavonoides presentes no óleo essencial indicaram o importante potencial antioxidante. O potencial fungicida do óleo de *Ba-har* apresentou forte inibição e mortalidade, todavia o produto nanoemulsão com o óleo essencial incorporado mostrou ação mais eficiente frente aos fungos patogênicos testados, sendo apontada por este estudo como uma nova alternativa no controle e combate de fungos patogênicos por meio do produto nanoemulsão formulada com o óleo essencial de *Ba-har*.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pimenta; Fungicida; Nanoemulsão



## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos observou-se um aumento no uso de práticas terapêuticas alternativas, como a aplicação de plantas medicinais e fitoterápicos. Cerca de 82% da população brasileira usufrui de produtos à base de plantas medicinais na sua atenção com a saúde, seja como prática de caráter científico orientada pelo Sistema Único de Saúde ou pela experiência tradicional indígena, quilombola e de povos e comunidades tradicionais.

Hoje em dia, há um crescente desejo por produtos naturais, dessa forma, o Brasil está em evidência, visto que possui grande biodiversidade de espécies que possuem alto potencial medicinal (GADELHA et al., 2015). Dentre esses produtos estão os óleos essenciais com propriedades medicinais amplamente discutidas no meio científico.

Os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, com baixo peso molecular, geralmente odoríferas e líquidas. São formados por moléculas de natureza terpênica, constituídas de diversas classes de substâncias que são advindas do metabolismo secundário das plantas (MORAIS, 2009). O principal destaque para os óleos essenciais está na sua alta capacidade como princípio ativo atuando como antioxidantes e antimicrobianos (XU et al., 2019). Esta função se deve principalmente a presença de compostos fenólicos, cada vez mais instigantes para a indústria (MEIRA, 2017). Outro atrativo ao seu uso está na grande biodegradabilidade e biocompatibilidade, o que faz os mesmos possam ser agregados a outros compostos (SILVA et al., 2020).

A abundância de óleos essenciais deixa implícito o enorme potencial de óleos que ainda não foram testados e suas sinergias que devem ser exploradas. Estudos relatam que a sinergia de óleos essenciais potencializam os efeitos de seus constituintes, como no estudo feito por Pombo et al. (2018) no qual obteve reações sinérgicas entre diferentes concentrações dos óleos de orégano e cravo da Índia, potencializando assim o seu efeito antibacteriano.

Dentre os óleos com propriedades antimicrobianas, destaca-se a *Ba-har*, conhecida popularmente como Pimenta Síria, um condimento utilizado na culinária Síria Libanesa e em outras regiões da Ásia. Esse tempero é uma mistura de especiarias com potenciais amplamente discutidos isoladamente na literatura, porém com estudos escassos com relação ao estudo de suas sinergias. A *Ba-har* é uma sinergia de proporções iguais em base massa/massa de grãos moídos de *Piper nigrum* L. (pimenta-do-reino), *Cinnamomum zeylanicum* Blume (canela), *Pimenta dioica* Lindl. (Pimenta Jamaica), *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. (cravo-da-Índia),



*Illicium verum* Hook (anis) e *Myristica fragrans* Houtt (noz-moscada) (ABREU&AGUILERA, 2010; HADJAB,2014).

A *Ba-har* possui componentes com importantes propriedades biológicas, como o óleo essencial de *S. aromaticum* (Myrtaceae) que apresenta ação antimicrobiana conforme Affonso et al. (2012) que avaliou a ação fungicida do *S. aromaticum* frente fungos isolados de onicomicoses, como *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Aspergillus niger*. E para ação bactericida Guimarães et al. (2017) observou-se ação do mesmo óleo essencial contra cepas *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Outro componente importante que integra a Ba-har é a espécie *P. nigrum* (Piperaceae) que apresenta atividade analgésica e anti-inflamatória (TASLEEM et al. ,2014).

O óleo essencial de *P. dioica* (Myrtaceae) de interesse mundial por suas propriedades medicinais, possui atividade antioxidante (PADMAKUMARI et al., 2011), antimicrobiana (PAULA et al., 2010), larvicida (MARTINS et al., 2020), entre outros. A *C. zeylanicum* possui aplicações em diversas áreas, como cosméticos, alimentos, pesticidas, e também possui propriedades antioxidantes e antimicrobianas (RIBEIRO-SANTOS et al.,2017; WANG et al., 2018; CHUESIANG et al., 2019).

O óleo essencial de *Illicium verum* Hook (Schisandraceae), conhecido por anis-estrelado, apresenta diversas atividades farmacológicas como: Antifúngicas (ALMEIDA et al., 2015), antioxidantes (ALY et al., 2016) e antibacterianas (ZHANG et al., 2018). A *Myristica fragrans* Houtt (noz-moscada) possui propriedades antibacterianas (ARAÚJO et al., 2018), anti-inflamatórias (PINTO, 2018), tratamento de problemas gástricos (FERREIRA et al., 2018).

Observando o crescimento do mercado de produtos nanotecnológicos, vêm-se intensificando de forma significativa nos últimos anos como área de inovação, principalmente para a saúde humana representa um grande potencial. As potencialidades são gigantescas seja para produtos finais ou meios de processos, visto que os materiais utilizados em escala nanométrica no geral adquirem novas características e aprimorações, quase impossíveis em escala normal.

Os sistemas nanoestruturados como as nanoemulsões, apresentam como benefícios o tamanho da partícula em escala manométrica, o que pode aumentar a sua atuação contra microrganismos, devido as propriedades hidrofóbicas dos óleos essenciais, sua agregação é facilitada através de uma emulsão, que se caracteriza por apresentar uma fase oleosa, uma fase aquosa e um agente tensoativo (AHMAD et al., 2014). Além disso, os óleos essenciais

incorporados a nanoemulsões aumentam a permeabilidade na membrana da bactéria, e ainda diminuem a concentração necessária para obter uma ação antimicrobiana (ZIANI et al., 2011; SALVIA-TRUJILLO et al., 2015).

Visto que os fungos são microrganismos que estão relacionadas a diversas patologias nos seres humanos e ainda, o uso discriminado de antifúngicos fez com que as cepas adquirissem resistência (ARAUJO et al., 2018), se faz necessário o aumento de pesquisas relacionadas ao potencial antimicrobiano de plantas medicinais. Desta forma, este estudo teve por objetivo avaliar o perfil fitoquímico, quantificação de fenólicos e flavonoides totais e avaliação da atividade fungicida do óleo essencial e da nanoemulsão formulada com o óleo essencial obtido dos grãos moídos de Ba-har (sinergia de *Piper nigrum* L. (pimenta-do-reino), *Cinnamomum zeylanicum* Blume (canela), *Pimenta dioica* Lindl. (Pimenta Jamaica), *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. (cravo-da-índia), *Illicium verum* Hook.f. (anis) e *Myristica fragrans* Houtt (noz-moscada).

## **METODOLOGIA -**

### **OBTENÇÃO DO MATERIAL VEGETAL**


O material foi adquirido no mercado local no município de São Luís, Maranhão na forma de sólido triturado e encaminhado ao Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA).

### **TRIAGEM FITOQUÍMICA**

Para o preparo dos extratos hidroalcoólicos utilizou-se 50g do material vegetal. Empregou-se o processo de maceração com solvente extrato metanol P.A 70% (v/v) seguindo a proporção 1:10. A solução obtida após 7 dias foi filtrada e concentrada em evaporador rotativo sob pressão reduzida, após o processo o extrato foi seco para remoção do solvente residual para posteriores análises (HARBORNE, 1998). O extrato hidroalcoólico obtido foi submetido a testes químicos baseados na metodologia apresentada por Matos (2009). Os ensaios realizados para identificação de esteroides, alcaloides, flavonoides, glicosídeos, saponinas, fenóis, taninos e glicosídeos cardíacos são descritos a seguir:

### **OBTENÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL**

Para a extração de óleo essencial, a técnica de hidrodestilação foi realizada com um extrator de vidro Clevenger acoplado a um balão de fundo redondo acoplado a uma manta aquecedora como fonte geradora de calor. Foram utilizados 100g do material vegetal,



adicionando água destilada (1:10). A hidrodestilação foi realizada a 100°C durante 3 h e o óleo essencial extraído foi coletado. O óleo essencial foi seco por percolação com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e centrifugado. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C. Posteriormente submetidas às análises.

### **FENÓLICOS TOTAIS**

O teor de fenóis para os óleos essenciais foi determinado pelo método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu (LUGASI et al., 1998; OLIVEIRA et al., 2009). Utilizou-se 5 mg do óleo essencial diluído em 1 mL de etanol. A esta solução foi adicionada 7 mL de água destilada, 800 µL do reagente Folin-Ciocalteu a 10% e 2,0 mL de carbonato de sódio a 7,5%. A solução formada foi levada ao banho-maria a 50 °C por 5 min, retirada e deixada para esfriar; e, então, foi realizada a leitura em espectrofotômetro manual, em comprimento de 760 nm. Como referência, foi obtida uma curva analítica com o ácido tânico, que forneceu a equação da reta para a conversão da absorbância medida em miligramas equivalentes de ácido tânico por grama (mg EAT g<sup>-1</sup>).

### **FLAVONOIDES TOTAIS**

Para estimativa do teor de flavonoides totais utilizou-se a complexação com cloreto de alumínio. O teor de flavonoides totais foi estimado espectrofotometricamente pela reação com AlCl<sub>3</sub>, utilizando quercetina como padrão (DOWLD, 1959; WOISKY e SALATINO, 1998; FREDERICE et al., 2010). Os óleos essenciais foram diluídos em etanol para obter soluções com concentração de 10 mg mL<sup>-1</sup>. A uma alíquota de 0,2 mL desta solução fora adicionada 4,4 mL de EtOH e 0,4 mL de solução aquosa de AlCl<sub>3</sub> a 2%. Após 30 minutos, as absorbâncias das amostras foram medidas a 425 nm. Como referência, foi obtida uma curva analítica com a quercetina, que forneceu a equação da reta para a conversão da absorbância medida em miligramas equivalentes de quercetina por grama de extrato (mg EQ g<sup>-1</sup>).

### **PREPARO DAS NANOEMULSÕES**

O preparo das nanoemulsões foi realizado de acordo com as metodologias adaptadas descritas por Lima et al. (2020), Sugumar et al. (2014), Kubitschek et al. (2014) e Rodrigues et al. (2014). A nanoemulsão óleo-em-água foi formulada o óleo essencial obtido, surfactante não iônico (Tween 20) e água.

## **PADRONIZAÇÃO DO INÓCULO MICROBIANO PARA ENSAIOS DE SENSIBILIDADE**

Foram utilizadas três cepas de fungos: *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Colletotrichum gloeosporioides* (ATCC 96723) e *Penicillium chrysogenum* (ATCC 10106). Estas foram previamente identificadas e confirmadas pelas provas bioquímicas. Culturas puras mantidas em ágar TSA foram repicadas para caldo de infusão de cérebro e coração (BHI) e incubadas a 35 °C até atingirem fase exponencial de crescimento (4-6 h). Após esse período, as culturas tiveram sua densidade celular ajustada em solução salina 0,85% estéril, de modo a se obter uma turbidez comparável à da solução padrão de McFarland 0,5, o que resulta em uma suspensão microbiana contendo aproximadamente  $1,5 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> de acordo com as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2020)

## **CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM) E CONCENTRAÇÃO FUNGICIDA MÍNIMA (CFM)**

Este ensaio avaliou a Concentração Inibitória Mínima (CIM) e Concentração Fungicida Mínima (CFM) do óleo essencial e da nanoemulsão. O ensaio de CIM foi realizado empregando-se a técnica de diluição em caldo, proposta pela Clinical and Laboratory Standards Institute (2020). Primeiramente foram preparadas soluções do óleo essencial utilizando-se Tween 20 a 2%, sendo preparadas diluições seriadas em caldo BHI para o ensaio fúngico, resultando nas concentrações de 10 a 1000 µg mL<sup>-1</sup>. As nanoemulsões foram diluídas diretamente no meio de cultura.

A cada concentração foram adicionadas suspensões fúngicas contendo  $1,5 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> das cepas. Os tubos foram incubados a 25°C por 24-48h para as cepas fúngicas. Foram realizados os controles de esterilidade e crescimento para o ensaio realizado. Após o período de incubação, foi verificada CIM do óleo essencial, sendo definida como a menor concentração que visivelmente inibiu o crescimento fúngico (ausência de turvação visível). Ensaio realizado em triplicata.

Para o ensaio de CFM das diluições provenientes do caldo BHI que visivelmente inibiram o crescimento fúngico. As alíquotas foram inoculadas em Ágar Sabourad Dextrose (ASD) com posterior incubação a 35°C por 24h. A CFM foi determinada como a menor concentração que visualmente no ensaio de CIM apresentou inibição de crescimento e que nas culturas para os ensaios fungicidas também não apresentaram crescimento visível.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### TRIAGEM FITOQUIMICA

A Tabela 1 apresenta as classes de metabolitos secundários que obtiveram resultados positivos frente aos testes fitoquímicos.

**Tabela 1:** Metabolitos secundários identificados nos grãos moídos de *Ba-har*.

Classes	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Ba-har</i>	+	+	+	+	+	+	+	+

Nota: 1:Alcaloides;2:Esteroides;3:Fenois;4:Flavonoides;5:Glicosídeos;6:Glicosídeos Cardíacos;7:Saponinas;8:Taninos;+:presença;-ausência; **Fonte:** Autores (2021).

A Tabela 1 apresentou uma variedade de classes fitoquímicas ativas, essa análise é necessária para se ter conhecimento das propriedades biológicas das espécies vegetais e assim poder fazer o isolamento dos seus princípios ativos. As plantas possuem uma variedade de produtos químicos e que podem ser divididos em metabólitos primários e secundários. Os metabolitos primários são aqueles comuns a todas as plantas e estão ligados ao seu desenvolvimento e são responsáveis pela síntese de proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos, gerando energia. Já os metabolitos secundários são específicos e desempenham várias atividades biológicas importantes, despertando assim o interesse da indústria farmacêutica (REZENDE et al.,2016)

Devido à presença de metabolitos que são responsáveis por várias atividades biológicas como: ação antioxidante, antissépticas, antimutagênicos, antimicrobianas, anti-inflamatórias e entre outras, é recomendável a continuação de estudos para verificação dessas atividades biológicas, assim como para formulação de produtos nanotecnológicos para aplicação das mesmas atividades.

### QUANTIFICAÇÃO DE FENÓLICOS E FLAVONOIDES TOTAIS

A Tabela 2 apresenta os valores que foram quantificados para fenólicos expressos em equivalentes de ácido tânico, no qual obtiveram uma equação da reta de  $y = 0,0586x + 0,06$  ( $R^2 = 0,9998$ ) e flavonoides totais expressos em equivalentes de quercetina, a equação da reta obtida foi de  $y = 0,0033x + 0,0006$  ( $R^2 = 0,9845$ ) no óleo essencial de *Ba-har*, onde  $x$  corresponde a absorvância e  $y$  corresponde a concentração equivalente.



**Tabela 2:** Fenólicos e flavonoides totais presentes no óleo essencial de *Ba-har*.

	Conteúdo Total	Linear	R <sup>2</sup>
<b>Fenólicos</b>	348,3 mg EAT g <sup>-1</sup>	y=0,0586x + 0,06	0,9998
<b>Flavonoides</b>	346,21 mg EQ g <sup>-1</sup>	y=0,0033x + 0,0006	0,9845

Fonte: Autores (2021)

Conforme a Tabela 2, o teor fenólico total foram expressos em equivalentes de ácido tânico e foram de 348,3 mg EAT g<sup>-1</sup> e 346,21 mg EQ g<sup>-1</sup> para flavonoides presentes no óleo essencial que foi quantificado, podendo confirmar uma quantidade importante de compostos fenólicos e flavonoides, o que possui grande destaque, uma vez que os compostos fenólicos possuem importante ação antioxidante. Existem poucos estudos relacionados aos fenólicos totais e flavonoides de mistura de espécies ricas em óleo essenciais, assim como do óleo essencial de *Ba-har* e assim é enfatizada a importância de propagação desse estudo.

O desequilíbrio entre os sistemas oxidantes e a produção de radicais livres tem como consequência o estresse oxidativo, que está ligado com várias doenças como câncer, doenças cardiovasculares e desordens inflamatórias (SILVA et al.,2010).

No estudo de Ahmad et al. (2015), os autores encontraram valores de fenólicos totais e de flavonoides no extrato metanólico de *P. nigrum* de (1,7281 ± 0,0490) mg/g e (1,087 ± 0,002) μ g/g respectivamente. Esses resultados mostraram que o extrato de *P. nigrum* contém quantidade significativa de compostos fenólicos e flavonóides. No trabalho realizado por Ribeiro-Santos et al. (2015), destacaram que o óleo essencial das folhas de *C. zeylanicum* Blume, outro componente do vegetal em estudo, apresentou um conteúdo de compostos fenólicos totais de 912 mg EAG/ g e um conteúdo de flavonóides totais de 371 (mg EQ g<sup>-1</sup>).

Radunz (2017) apresentou um teor de compostos fenólicos presentes no óleo essencial de *S. aromaticum* de 9,07 EAG mg g<sup>-1</sup> de amostra. No estudo de El-Maati et al. (2016) ao analisarem os melhores solventes para extração de flavonoides de *Syzygium aromaticum* obtiveram os seguintes resultados: A água foi o melhor solvente para a extração flavonoides do cravo (17,5mg EQ g<sup>-1</sup> extrato), seguido por etanol (12mg EQ g<sup>-1</sup> extrato) e acetato de etila (4,70 mg EQ g<sup>-1</sup> extrato).

No trabalho realizado por Neves et al. (2016), citaram o importante papel antioxidante do betacaroteno, composto encontrado na *Myristica fragrans Houtt*, e incentivaram a continuação de estudos sobre os antioxidantes presentes na espécie. Piaru et al. (2012) relatou uma atividade antioxidante significativa do óleo de noz-moscada com IC<sub>50</sub> = 136 μg mL<sup>-1</sup>, que

é a metade da concentração inibitória máxima. Aly et al. (2016), ao determinar o conteúdo de fenólicos totais (CFT) e de flavonoides (CFT) de *Illicium verum Hook.f.* (anis-estrelado) mostram que o CFT dos extratos de etanol e metanol registrou  $112,4 \pm 0,95$  e  $96,3 \pm 0,51$  mg GAE/g DW, respectivamente. Enquanto os resultados para flavonoides revelaram que o extrato de metanol de anis estelar exibia CFT alto com  $65,9 \pm 0,9$  mg CAT. Eq./g DW, enquanto o extrato de etanol apresentou menor CFT  $46,8 \pm 0,64$  mg CAT. Eq./g

Assim, os resultados obtidos com esse trabalho estimulam o prosseguimento dos estudos com a espécie, visto que a mistura das espécies que compõem a Ba-har proporciona um valor superior de fenólicos e flavonoides do que observado nas espécies individuais.

O quantitativo de fenólicos observado é de enorme importância, visto que, os compostos fenólicos têm sido motivo de várias pesquisas, pois são frequentemente associados a efeitos positivos à saúde, devido a sua ação antioxidante. Acredita-se que isto se deve as suas propriedades redutoras presentes na adsorção e neutralização dos radicais livres (SOBRAL,2012). Enquanto que, os flavonoides compõem a maior classe de compostos fenólicos, são de baixo peso molecular e agem na proteção contra radiação UV-B, dentre suas propriedades destaca-se a capacidade de sequestro de radicais livres e prevenção da oxidação (CIDRES,2018).

### Atividade antifúngica

A Tabela 3 apresenta os resultados relacionados a ação antifúngica do óleo essencial *Ba-har* e da nanoemulsão diante das cepas de *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Colletotrichum gloeosporioides* (ATCC 96723) e *Penicilium chrysogenum* (ATCC 10106).

**Tabela 5:** Atividade fungicida de *Ba-har* frente a cepas de fungos patogênicos

	Óleo essencial		NOE	
	<i>Ba-har</i>			
	CIM	CFM	CIM	CFM
<i>A. niger</i>	200 µg/mL <sup>1</sup>	500 µg/mL <sup>1</sup>	50 µg/mL <sup>1</sup>	100 µg/mL <sup>1</sup>
<i>C. gloeosporioides</i>	300 µg/mL <sup>1</sup>	600 µg/mL <sup>1</sup>	100 µg/mL <sup>1</sup>	200 µg/mL <sup>1</sup>
<i>P. chrysogenum</i>	250 µg/mL <sup>1</sup>	450 µg/mL <sup>1</sup>	50 µg/mL <sup>1</sup>	200 µg/mL <sup>1</sup>

Nota: CIM, Concentração Inibitória Mínima; CFM, Concentração Fungicida Mínima. **Fonte:** Autores

Ao analisarmos a Tabela 3, nota-se que o óleo essencial foi mais eficiente ao inibir o *A. niger*, pois apresentou a menor CIM, seguido por *P. chrysogenum* e posteriormente por *C. gloeosporioides*. Os resultados obtidos permitem classificar os fungos sensíveis frente ao óleo

essencial testado segundo a classificação de Aligiannis et al. (2001) para os resultados da Concentração Inibitória Mínima nos ensaios antimicrobianos, sendo forte inibição quando CIM for de até 500  $\mu\text{g/mL}$ ; inibição moderada: CIM entre 600 e 1000  $\mu\text{g/mL}$ ; e fraca inibição: CIM acima de 1000  $\mu\text{g/mL}$ .

O ensaio para Concentração Fungicida Mínima apresentado mostrou melhores resultados para o óleo essencial frente a *P. chrysogenum*, com uma CFM de  $450\mu\text{g/mL}^{-1}$  e para a nanoemulsão a melhor CFM foi de  $100\mu\text{g/mL}^{-1}$  frente a *Aspergillus niger*.


Observando a Tabela 3 também podemos observar que a nanoemulsão teve ação amplificada ao inibir os fungos estudados e utilizando o critério de Aligiannis et al. (2001), isso se deve ao tamanho de suas partículas serem nanometricamente menores, melhorando assim a sua disposição e sua estabilidade em determinada área e aperfeiçoando suas propriedades de entregas de ativos (YUKUYAMA et al.,2016) facilitando assim o acesso dos óleos essenciais às células fungicidas.

Em estudo feito por Ramos et al. (2016) os autores relataram atividade semelhante ao analisar o fungo *C. gloeosporioides* no qual obteve uma CIM e CFM de 6,25% frente ao óleo essencial de cravo e uma CIM 3,2% e CFM de 6,25% frente ao óleo essencial de *Cinnamomum zeylanicum* Blume, confirmando assim a sensibilidade do fungo, resultado semelhante ao apresentado no presente estudo.

Em outra pesquisa executada por Leal et al. (2017), o extrato aquoso de *Pimenta dioica* nas concentrações de 25% e 50% mostraram-se eficientes na inibição do crescimento micelial do *Aspergillus niger*, sendo que a concentração de 50% inibiu totalmente a esporulação do patógeno. Segundo Rozwalka et al. (2008) o óleo essencial de *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. também inibiu totalmente o patógeno *Colletotrichum gloeosporioides*.

Dhiman e Aggarwal (2019) ao analisarem um extrato de *Illicium verum* Hook.f. apresentaram um valor de MIC de 30  $\mu\text{g/mL}$  e 20  $\mu\text{g/mL}$  para *A. flavus* e *Penicillium chrysogenum*.

Os resultados obtidos podem ser justificados devido aos constituintes químicos presentes nos componentes da *Ba-har*, como o eugenol, presente no *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. (GUIMARÃES et al.,2017), no *Cinnamomum zeylanicum* Blume (MILLEZI et al.,2019) e na *Pimenta dioica* Lindl. (EVERTON et al.,2020) no qual possui vários efeitos farmacológicos, dentre eles podemos destacar: antimicrobiano (RAMOS et al.,2016).O principal constituinte encontrado no óleo essencial de *Illicium verum* Hook.f. é o trans-anetol,



responsável por sua ação antimicrobiana, por ser hidrofóbico, interage com a membrana plasmática microbiana provocando um desequilíbrio de íons intracelulares, levando a lise do fungo ou bactéria (NETO et al.,2019)

Segundo Nascimento (2017) ao analisar o constituinte químico eugenol, que possui ação antimicrobiana, porém apresenta alta volatilização e baixa solubilidade em água, observou que a utilização de nanoemulsão seria uma possibilidade promissora. Os resultados dessa pesquisa corroboram com outras pesquisas que mostraram que nanoemulsões de óleos essenciais são mais efetivas na sua atividade antimicrobiana (MOGHIMI et al.,2016).

Os resultados obtidos por Lyra (2019) em relação a atividade antimicrobiana do óleo essencial da palmarosa e geraniol, demonstram que os óleos ficaram mais efetivos quando integraram nanoemulsões.

Em estudo feito por Seibert (2015) o óleo essencial e a nanoemulsão das folhas de *Cymbopogon densiflorus* apresentaram uma notável inibição da multiplicação microbiana para as bactérias *E. coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* e para o fungo *C. albicans* e ainda observou que a concentração de óleo essencial contida na nanoemulsão para causar uma redução a 50% da quantidade inicial de radicais livres de DPPH foi quatro vezes inferior quando comparada com o óleo em sua forma livre.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, a identificação dos metabolitos secundários presentes em *Ba-har* fora bastante significativa, visto que os mesmos inferem a presença de diversas propriedades biológicas, estimulando assim estudos futuros relacionados as suas atividades biológicas. Quanto ao teor fenólico total e flavonoides presentes no óleo essencial indicaram o importante potencial antioxidante presente em *Ba-har*. O potencial fungicida do óleo essencial de *Ba-har* apresentou forte inibição e mortalidade, porém o produto nanoemulsão com o óleo essencial incorporado mostrou ação mais eficiente frente aos fungos patogênicos testados mesmo em baixas concentrações, sendo indicada por este estudo como uma alternativa nova no controle e combate de fungos patogênicos através do produto nanoemulsão formulada com o óleo essencial de *Ba-har*.

## REFERÊNCIAS

ABREU, Maria Youssef; DE ANDRADE AGUILERA, Vanderci. A influência da língua árabe no português brasileiro: a contribuição dos escravos africanos e da imigração libanesa. *Entretextos*, v. 10, n. 2, 2010.

AFFONSO, Raphael S. et al. Aspectos químicos e biológicos do óleo essencial de cravo da Índia. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 2, p. 146-161, 2012.

AHMAD, Noraini et al. Influence of nonionic branched-chain alkyl glycosides on a model nano-emulsion for drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 115, p. 267-274, 2014.

ALIGIANNIS, Nektarios et al. Composition and antimicrobial activity of the essential oils of two *Origanum* species. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 49, n. 9, p. 4168-4170, 2001.

ALMEIDA, M. P. et al. Explorando a química e a atividade antifúngica de óleos essenciais: Uma proposta de projeto para a Educação Básica. *Latin American Journal of Science Education*, v. 2, p. 22059, 2015.

ALY, Soher E. et al. Assessment of antimycotoxigenic and antioxidant activity of star anise (*Illicium verum*) in vitro. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, v. 15, n. 1, p. 20-27, 2016.

ARAÚJO, Laís Lima Nabuco. Prospecção fitoquímica da espécie *Justicia pectoralis* Jacq. var. *stenophylla* Leonard pertencente à família Acanthaceae. *Revista Eletrônica de Ciências Humanas, Saúde e Tecnologia*, v. 3, n. 2, p. 4-14, 2014.

ARAÚJO, Larissa Ferreira et al. Plantas Medicinais no Controle de Fungos Patogênicos Humanos. 2018.

BARBOSA, Helenildo Mesquisa et al. Abordagem fitoquímica de metabólitos secundários em *Solanum acanthodes* (Solanaceae) Hook. *South American Journal of Basic Education, Technical and Technological*, v. 4, n. 1, 2017.

CHUESIANG, Piyanan et al. Antimicrobial activity and chemical stability of cinnamon oil in oil-in-water nanoemulsions fabricated using the phase inversion temperature method. *LWT*, v. 110, p. 190-196, 2019.

CIDRES, Eliana Soraia Santos Alves. Óleo essencial das folhas e fruto do eucalipto: avaliação da atividade antimicrobiana e da atividade antioxidante. 2018. Tese de Doutorado.

CLSI (2020). Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests. CLINICAL AND LABORATORY STANDARDS INSTITUTE. Approved Standard 30 Edition, 32.

DA ROCHA NETO, Argus Cezar et al. Atividade antifúngica de palmarosa (*Cymbopogon martinii*), árvore de chá (*Melaleuca alternifolia*) e anis estelar (*Illicium verum*) óleos essenciais contra *penicillium expansum* e seus mecanismos de ação. *LWT*, v. 105, p. 385-392, 2019.

DA SILVA, Reginara Teixeira et al. Propriedades biológicas da levana de *Bacillus subtilis* natto e do óleo essencial de canela para aplicação em formulações cosmeceúticas/Biological properties of levan *Bacillus subtilis* natto and cinnamon essential oil for application in cosmeceutical formulations. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 5, p. 23009-23024, 2020.

DE CASTRO GUIMARÃES, Caroline et al. Atividade antimicrobiana in vitro do extrato aquoso e do óleo essencial do alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e do cravo-da-Índia



(*Caryophyllus aromaticus* L.) frente a cepas de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. *Revista Brasileira de Biociências*, v. 15, n. 2, 2017.

DHIMAN, Romika; AGGARWAL, Neeraj K. Preservative Efficacy of *Illicium verum* Hook in Fruit Juices. 2019.

De Lima, T. C. P., de Almeida, A. F., de Oliveira, E. C. P., Carrera Silva Júnior, J. O., Ribeiro Costa, R. M., Pena Matos, A., & Fonseca Gomes, M. R. DESENVOLVIMENTO DE NANOGEL DE *Copaifera reticulata* SOBRE A LESÃO MUSCULAR EM RATOS USANDO FONOFORSE. *Saúde e Pesquisa*, 13 (1), 2020.

DE MEIRA, NATAN VINICIUS BUENO. COMBINAÇÃO DE COMPOSTOS DE ÓLEOS ESSENCIAIS E ÁCIDOS FENÓLICOS CONTRA *Escherichia coli* O157: H7 in vitro E NA PRODUÇÃO DE SALAME. 2017.

DE MORAIS, Lilia Aparecida Salgado. Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais. In: Embrapa Meio Ambiente-Artigo em anais de congresso (ALICE). Horticultura Brasileira, Brasília, DF, v. 27, n. 2, p. S3299-S3302, ago. 2009. CD-ROM. Suplemento. Trabalho apresentado no 49. Congresso Brasileiro de Olericultura, Águas de Lindóia, SP., 2009.

DE REZENDE, Fernanda Mendes et al. Vias de síntese de metabólitos secundários em plantas. *Laboratório de Ensino de Botânica*, p. 93, 2016.

DOWLD, L.E. Spectrophotometric determination of quercetin. *Analytical Chemistry*, v. 31, n. 7, p.1184-1187, 1959.

EVERTON, Gustavo Oliveira et al. Caracterização química, atividade antimicrobiana e toxicidade dos óleos essenciais da *Pimenta dioica* L. e *Citrus sinensis* L. Osbeck. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 7, p. e803974842-e803974842, 2020.

EL-MAATI, Mohamed F. Abo et al. Phenolic extracts of clove (*Syzygium aromaticum*) with novel antioxidant and antibacterial activities. *European Journal of Integrative Medicine*, v. 8, n. 4, p. 494-504, 2016.

FERREIRA, Carina Alves. Estudo fitoquímico e ensaios da atividade antioxidante dos extratos de *Acosmium dasycarpum* (Vogel) yakovlev (Fabaceae) e *Croton antisiphiliticus* Mart.(Euphorbiaceae). 2020.

FERREIRA, Luciene de Andrade Quaresma et al. Garrafadas: uma abordagem analítica. 2018.

FREDERICE, R.; FERREIRA, A.P.G.; GEHLEN, M.H. Molecular Fluorescence in Silica Particles Doped with Quercetin-Al<sup>3+</sup> Complexes. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 7, p. 1213-1217, 2010.

GADELHA, Claudia Sarmiento et al. Utilização de medicamentos fitoterápicos e plantas medicinais em diferentes segmentos da sociedade. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 10, n. 3, p. 32, 2015.

HADJAB, Patrícia Dario El-Moor. Alimentação, memória e identidades árabes no Brasil. 2014.



HARBORNE, A. J. Phytochemical methods a guide to modern techniques of plant analysis. Springer science & business media, 1998.

KLOSS, Laura Cristina. Identificação de classes de metabólitos secundários do extrato etanólico de *Piper umbellatum* L.(Piperaceae). 2016.

Kubitschek–KM, A. R. J., & Zero, J. M. Development of jojoba oil (*Simmondsia chinensis* (Link) CK Schneid.) based nanoemulsions. *Lat. Am. J. Pharm*, 33(3), 459-63, 2014.

LEAL, Tamara Thays Barbosa et al. Extrato de *Pimenta dioica* no controle in vitro de *Aspergillus niger*, patógeno da cultura do sisal. *MAGISTRA*, v. 28, n. 2, p. 254-260, 2017.

LUGASI, A. et al. Antioxidant and free radical scavenging properties of squeezed juice from blackradish (*Raphanus sativus* L. var *niger*) root. *Phytotherapy Research*, v.12, n. 7, p. 502-506, 1998.

LYRA, Luciana Pupo da Silveira. Desenvolvimento de nanoemulsão de geraniol e óleo essencial da palmarosa (*Cymbopogon martinii*) e sua ação inibitória sobre linhagens de *Cutibacterium acnes*. 2019.

MARTINS, Thércia Gabrielle Teixeira et al. Atividade larvicida do óleo essencial de *Pimenta dioica* Lindl. frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, p. e151985518-e151985518, 2020.

MILLEZI, Alessandra Farias et al. Atividade antibacteriana e anti-biofilme de óleo essencial de canela e eugenol. *Ciência Rural*, v. 49, n. 1, 2019.

MOGHIMI, Roya et al. Atividade antibacteriana superior de nanoemulsão de óleo essencial de *Timo daenensis* contra *E. coli*. *Química alimentar*, v. 194, p. 410-415, 2016.

NASCIMENTO, Daniela Alves de Oliveira. Desenvolvimento, caracterização e atividade antifúngica frente à *Glomerella cingulata* de nanoemulsões contendo mancozebe e eugenol. 2017.

NEVES, Grisiely Yara Ströher et al. AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ALIMENTOS RICOS EM ANTIOXIDANTES E DO CONHECIMENTO SOBRE OS RADICAIS LIVRES POR PARTE DOS ACADÊMICOS DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E ENFERMAGEM DA FAFIMAN. *Revista Diálogos & Saberes*, v. 10, n. 1, 2016.

OLIVEIRA, A.C. et al. Fontes vegetais naturais de antioxidantes. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 689-702, 2009.

PADMAKUMARI, K. P.; SASIDHARAN, Indu; SREEKUMAR, M. M. Composition and antioxidant activity of essential oil of pimento (*Pimenta dioica* (L) Merr.) from Jamaica. *Natural product research*, v. 25, n. 2, p. 152-160, 2011.

PAULA, Joelma Abadia Marciano de et al. Gênero *Pimenta*: aspectos botânicos, composição química e potencial farmacológico. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 12, n. 3, p. 363-379, 2010.

PIARU, Suthagar Pillai et al. Chemical composition, antioxidant and cytotoxicity activities of the essential oils of *Myristica fragrans* and *Morinda citrifolia*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 92, n. 3, p. 593-597, 2012.

PINTO, Sónia Catarina Barbosa. Hábitos de consumo de plantas aromáticas e medicinais e especiarias em Portugal. 2018. Tese de Doutorado. ISA/UL.

POMBO, Joseane Cristina Pinheiro et al. Efeito antimicrobiano e sinérgico de óleos essenciais sobre bactérias contaminantes de alimentos. *Segurança Alimentar e Nutricional*, v. 25, n. 2, p. 108-117, 2018.

RAMOS, K.; ANDREANI JUNIOR, R.; KOZUSNY-ANDREANI, Dora I. Óleos essenciais e vegetais no controle in vitro de *Colletotrichum gloeosporioides*. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 18, n. 2, p. 605-612, 2016.

RIBEIRO-SANTOS, Regiane et al. Revisiting an ancient spice with medicinal purposes: Cinnamon. *Trends in Food Science & Technology*, v. 62, p. 154-169, 2017.

Rodrigues, E. D. C., Ferreira, A. M., Vilhena, J. C., Almeida, F. B., Cruz, R. A., Florentino, A. C., ... & Fernandes, C. P. Development of a larvicidal nanoemulsion with Copaiba (*Copaifera duckei*) oleoresin. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 24(6), 699-705, 2014.

ROZWALKA, Luciane Cristina et al. Extratos, decoctos e óleos essenciais de plantas medicinais e aromáticas na inibição de *Glomerella cingulata* e *Colletotrichum gloeosporioides* de frutos de goiaba. *Ciência Rural*, v. 38, n. 2, p. 301-307, 2008.

SALVIA-TRUJILLO, Laura et al. Physicochemical characterization and antimicrobial activity of food-grade emulsions and nanoemulsions incorporating essential oils. *Food hydrocolloids*, v. 43, p. 547-556, 2015.

SEIBERT, Janaína Brandão. Desenvolvimento de nanoemulsão a partir do óleo essencial de folhas de *Cymbopogon densiflorus* (Steud.) Stapf.: avaliação da sazonalidade e atividades biológicas. 2015.


SILVA, Marília Lordêlo Cardoso et al. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 3, p. 669-681, 2010.

SOBRAL, Ana Isabel Baltazar. Efeito do solvente nas propriedades antioxidantes e no conteúdo em compostos fenólicos de extratos de frutos e folhas de *Rubus*. 2012. Tese de Doutorado.

Sugumar, S., Clarke, S. K., Nirmala, M. J., Tyagi, B. K., Mukherjee, A., & Chandrasekaran, N. Nanoemulsion of eucalyptus oil and its larvicidal activity against *Culex quinquefasciatus*. *Bulletin of entomological research*, 104(3), 393-402, 2014.

TASLEEM, Farhana et al. Analgesic and anti-inflammatory activities of *Piper nigrum* L. *Asian Pacific journal of tropical medicine*, v. 7, p. S461-S468, 2014.

XU, Tian et al. Cinnamon and clove essential oils to improve physical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-gum arabic polyelectrolyte complexed films. *Carbohydrate polymers*, v. 217, p. 116-125, 2019.



WANG, Jingguang et al. Cinnamon oil-loaded composite emulsion hydrogels with antibacterial activity prepared using concentrated emulsion templates. *Industrial Crops and Products*, v. 112, p. 281-289, 2018.

YUKUYAMA, M. N. et al. Nanoemulsion: process selection and application in cosmetics—a review. *International journal of cosmetic science*, v. 38, n. 1, p. 13-24, 2016.

Zhang G, Yuan C, Sun Y. Effect of Selective Encapsulation of Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin on Components and Antibacterial Properties of Star Anise Essential Oil. *Moléculas*. 23(5):1126, 2018. doi: 10.3390/moléculas23051126. 29747430; PMID: PMC6100027.

ZIANI, Khalid et al. Influence of surfactant charge on antimicrobial efficacy of surfactant-stabilized thyme oil nanoemulsions. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 59, n. 11, p. 6247-6255, 2011.

# CAPÍTULO 31

## A IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE ESTATÍSTICA COM UM RECORTE PARA A PESQUISA QUALITATIVA NO CAMPO EDUCACIONAL

DOI 10.47402/ed.ep.c202166931966

[Meiri das Graças Cardoso](#), Mestre em Ensino de Matemática, UTFPR e Professora de Matemática Colégio Positivo Santa Maria PR

[Leonardo Sturion](#), Doutor em Engenharia de produção pela UFSC, pós-doc em Tecnologias da informação pela Universidade de Coimbra UC-PT, professor permanente do curso de Mestrado em Educação Matemática na Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR campus Londrina. RJ

[Paulo Jorge Dias Filho](#), Mestre em Ensino de Matemática, UTFPR e Professor de Matemática no Colégio Estadual Carlos de Almeida PR


### RESUMO

A produção do conhecimento científico ocorre por meio de pesquisas, que percorrem caminhos diversos para alcançar seus objetivos. As pesquisas podem ser de cunho qualitativo ou quantitativo, isso quem decidirá, será o pesquisador. Este trabalho será voltado para a utilização da pesquisa qualitativa na educação, mostrando que é possível realizar pesquisas qualitativas na área educacional. A pesquisa qualitativa é uma classificação do método científico que utiliza diferentes técnicas estatísticas para quantificar opiniões e informações sobre um determinado estudo, sendo ela, ainda pouco utilizada na área educacional, mesmo sabendo que nesse campo, os dados necessitam serem somados, os pesquisadores se sentem “inseguros” na hora de utilizar essa abordagem. Uma característica importante para se utilizar esse tipo de pesquisa, é que ela tem como objetivo medir informações sobre os dados coletados que apresentam uma natureza qualitativa, embora os resultados sejam expostos de forma numérica, gráficos, e tabelas entre outros, sendo relevante para estudos com amostras pequenas menores que 30 e cujas populações não apresentam normalidade. Nesse sentido, este trabalho buscou mostrar alternativas para análises de variáveis de natureza qualitativa e promover algumas reflexões sobre a importância da utilização de testes não paramétricos em pesquisas qualitativas na área da educação, provenientes de amostras pequenas de grandes variabilidades e que não atendem aos pressupostos de normalidade e homocestaticia, a utilização de alguns testes não paramétricos que podem ser facilmente utilizados através de *softwares* específicos, são extremamente úteis para auxiliar na análise destes dados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pesquisa quantitativa. *Softwares*. Estatística.

### INTRODUÇÃO

A estatística como parte da matemática aplicada, fornece embasamento teórico para tratar as formas de coleta de dados, sua análise e interpretação de dados observados das mais variadas áreas do conhecimento, possibilitando uma visão mais holística e crítica dos fenômenos estudados.



Observa-se, portanto, que a estatística permite acompanhar em cada uma de suas etapas, o desenvolvimento da pesquisa científica, desde o momento do seu planejamento, sua execução e conclusões das hipóteses levantadas na investigação.

Portanto, realizar pesquisas e aplicar métodos estatísticos, não é uma tarefa fácil, é necessário que se busque tratar seus dados com uma metodologia adequada. Para isso, no campo educacional existem dois tipos fundamentais de pesquisa, a quantitativa e a qualitativa.

Ferreira (2015) faz uma alusão comparando as duas pesquisas. Na pesquisa quantitativa faz uma menção entre a separação do sujeito investigador e do objeto a ser investigado, para esse tipo de pesquisa, utiliza-se da linguagem matemática para apresentar os resultados. Já a pesquisa qualitativa, busca fazer uma validação dos significados que as pessoas atribuem a determinados eventos.

É comum perceber que pesquisadores, preferem utilizar em suas análises a pesquisa qualitativa. Sobre isso, Somekh et al. (2015) a partir de suas próprias impressões ao ministrar cursos, relata que os pesquisadores não utilizam com maior frequência a pesquisa quantitativa, por considerarem “trabalhosa”. Para os autores, esta definição se dá pela dificuldade e insegurança quanto ao modo de realizar a pesquisa, por conta de sua inexperiência em trabalhar com pesquisas quantitativas. Devido a esse fato, as pesquisas na área educacional operam com menor frequência.

Porém, na área educacional, a pesquisa quantitativa é essencial, segundo Pereira (2016) pois a mesma, visa coletar fatos concretos e ao relacionar a pesquisa ao contexto, o trabalho se torna enriquecedor. Knechtel (2014) sugere que os pesquisadores tenham maior domínio das ferramentas de coletas de dados para realizar escolhas que permitirão nortear o estudo com mais eficácia.

Gatti (2012) compreende que as pesquisas quantitativas na área educacional merecem um olhar diferenciado, que a seu ver, ainda são escassas. Para a autora, pesquisas acadêmicas pautadas na construção de dados quantitativos, acabam tendo um viés qualitativo. Por esse motivo, os pesquisadores se utilizam de pesquisas denominadas mistas ou quali-quantitativa. As pesquisas quantitativas e qualitativas não são opostas, apenas oferecem diferentes perspectivas.

Portanto, no decorrer desse trabalho buscar-se-á ressaltar a importância da estatística, mostrar algumas contribuições acerca da pesquisa quantitativa na área educacional, inserindo o uso de *softwares* específicos e de fácil manipulação pelos estudantes e professores.

## UM BREVE RELATO DA HISTÓRIA DA ESTATÍSTICA E SUA APLICAÇÃO DO PASSADO ATÉ OS DIAS ATUAIS

De acordo com a etimologia, “a palavra estatística teve sua origem na palavra “status”, traduzida como “estado” o que significava, originalmente, uma coleção de informação de interesse para o estado sobre a população e economia” (Bayer, 2004).

Vários são os relatos que culminam em torno da estatística na antiguidade. Memória (2014) informa que a palavra estatística foi criada pelo professor Gottfried Achenwall (1719 – 1772), da Universidade de Götting, no ano de 1746, por esse feito, ele ficou conhecido pelos alemães, como o pai da estatística.

De acordo com Lopes & Meireles (2005) na antiguidade, a estatística era considerada um método de contagem e de registros, a contar de 3000 a.C, é possível encontrar registros de censos realizados naquela época, relatados inclusive na Bíblia Sagrada. A civilização romana foi a que mais utilizou e desenvolveu esses métodos, aplicando em registros de nascimentos, óbitos, etc.


Ainda de acordo com os autores, há relatos de que o primeiro levantamento estatístico se deve a Heródoto e se trata de um levantamento da riqueza da população do Egito. O objetivo era levantar a quantidade e os recursos humanos e econômicos que o Egito possuía frente à intenção para a construção das famosas pirâmides no ano de 3050 a.C. No ano de 2238 a.C., o imperador chinês Yao ordenou a realização de um levantamento estatístico para fins de conhecer o desenvolvimento comercial e industrial da China.

Memória (2014), assevera que se encontram relatos da abordagem de conceitos estatísticos há mais de 2000 anos a.C, na China e no Egito antigo, bem como nas pesquisas arqueológicas cujos conteúdos descrevem que os faraós usavam um sistema de informação de caráter estatístico.

Para Silva & Coutinho (2015) a palavra estatística foi usada pela primeira vez em um trabalho do historiador italiano Girolamo Ghilini, em 1589, que versava sobre uma descrição política.

Diante desses relatos, percebe-se que a estatística construiu sua história ao longo dos anos, e está tendo seu ápice a partir da evolução das tecnologias computacionais que proporcionam a aplicação de métodos e testes estatísticos, através de *softwares* computacionais específicos que apresentam os resultados das pesquisas, com muita precisão e rapidez. Desta forma a estatística deixou de ser a simples catalogação de dados numéricos coletivos e se tornou





o estudo de como chegar a conclusões sobre o todo, partindo da observação e análise de partes desse todo (Crespo, 1995), promovendo para a ciência, uma tomada de decisão através de inferências estatísticas ao longo de processos de amostragens e probabilidades, fazendo-se valer de muita propriedade e consistência nas análises dos dados e nos resultados obtidos.

Na atualidade, Campos et al. (2001) fundamenta que a estatística dispõe de modelos sofisticados para a resolução de problemas, aplicados na maioria dos casos de investigação científica, como por exemplo, os delineamentos experimentais, a ANOVA, análise fatorial, os componentes principais, análise de regressão, o teste *t* de *Student* e tantos outros, além de uma série de testes paramétricos adequados para atender a análise quantitativa, e testes não-paramétricos utilizados na análise qualitativa, usada nas ciências sociais e do comportamento.

Com base em todos os dados históricos pode-se perceber que ainda há controvérsias sobre a origem da estatística, porém, é correto afirmar que as ideias do princípio estatístico vêm desde o início da antiguidade.


## **ESTATÍSTICA E SUA INSERÇÃO NO CAMPO EDUCACIONAL**

A estatística sempre esteve presente no cotidiano das civilizações desde antes de Cristo. Rumsey (2010) ainda hoje ela continua exercendo sua contribuição na sociedade e no cotidiano das pessoas. Sendo considerada uma ciência e vista como uma ferramenta poderosa para qualquer profissional que necessite analisar informações em sua tomada de decisões (Poubel, 2014).

A estatística passou a ser legalizada no campo da educação na década de 90. De acordo com Ferreira (2015) após a criação do Ministério da Educação em 1930 o papel da estatística no campo educacional ficou visível, mas só foi concretizada no ano seguinte levando o nome de Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) que trouxe destaque para essa área do conhecimento.

No campo educacional Grácio & Garutti (2005) destacam que a estatística tem demonstrado uma forte aliada trazendo a possibilidade de fornecer dados que permitam discutir alternativas para melhorar os indicadores como o IDEB e ENADE entre outros.

Na educação básica, a parte da estatística utilizada pelos alunos compreende o estudo da estatística descritiva, que tem como principal objetivo, apresentar a coleta de dados, tipos de amostragem, medidas de tendência central e as medidas de variabilidade.



Dentro desse contexto a estatística descritiva é a etapa inicial da análise utilizada para descrever e resumir os dados. A disponibilidade de uma grande quantidade de dados e de métodos computacionais muito eficientes revigorou esta área da estatística, através dela é possível determinar as medidas de tendência central (média, mediana e moda), estas medidas são extremamente importantes para verificar o perfil de uma distribuição de dados, sua tendência e sua normalidade em relação a uma distribuição de probabilidade definida como distribuição Normal.

Barbeta (2006) ao se referir à estatística descritiva, menciona que a mesma também auxilia na percepção, na avaliação e quantificação da variabilidade de um conjunto de dados através das medidas de dispersão como a variância, desvio padrão, coeficiente de variação, coeficiente de assimetria e de curtose. A variabilidade dos dados também pode ser observada através dos gráficos e tabelas a partir de um conjunto de dados, que sintetizem os valores com o objetivo de se ter uma visão global e mais clara da variação existente nas variáveis.

Embora sendo de grande utilidade, a análise descritiva em alguns casos não permite que se façam previsões ou comparações de testes, neste caso, é preciso recorrer a uma análise mais aprofundada, ou seja, a estatística inferencial, sendo muito utilizada em trabalhos científicos, dissertações e teses.

Nesse campo da educação, a inferência estatística tem como objetivo efetuar generalizações para toda a população, baseados nos resultados obtidos da amostra. Assim, a média  $\mu$ , a variância  $\sigma^2$  e a proporção  $\pi$  são exemplos de parâmetros normalmente desconhecidos de populações, cujos valores pretendemos inferir através das correspondentes estatísticas  $\bar{X}$ ,  $s^2$  e  $\pi$ . Existem dois processos para inferir estatisticamente, o primeiro é a técnica de estimação segundo a qual pretendemos encontrar um valor ou um intervalo para o parâmetro desconhecido e o segundo é o teste de hipóteses no qual, com base em duas afirmações opostas, decidimos acerca dos possíveis valores do parâmetro.

Para se utilizar a inferência estatística de forma correta é preciso segundo Vieira (2003) que se defina com antecedência qual o objetivo da análise, só assim poder-se-á utilizar a inferência estatística para apoiar na tomada de decisão.

## **A PESQUISA QUANTITATIVA VERSUS A PESQUISA QUALITATIVA**

É comum os pesquisadores não diferenciarem a pesquisa quantitativa da qualitativa. Assim, o que determina a pesquisa a ser utilizada, dependerá do tipo de estudo que o

pesquisador desenvolverá. O quadro 1 apresenta um contraponto distinguindo pesquisa qualitativa da quantitativa, alicerçando a escolha de um dos dois tipos de pesquisa.

**Quadro 1** – Comparação entre pesquisa qualitativa x quantitativa


Ponto de Comparação	Pesquisa Qualitativa	Pesquisa Quantitativa
Foco da pesquisa	Qualidade (natureza e essência)	Quantidade (quantos, quanto)
Raízes filosóficas	Fenomenologia, interação simbólica	Positivismo, empiricismo, lógico
Frases associadas	Trabalho de campo, etnografia, naturalismo, subjetivismo	Experimental, empírico, estatístico
Metas de investigação	Entendimento, descrição, descoberta, generalização, hipótese	Predição, controle, descrição, confirmação, teste de hipótese
Ambiente	Natural, familiar	Artificial, não-natural
Amostra	Pequena, não-representativa	Grande, ampla
Coleta de dados	Pesquisador como principal instrumento (entrevista, observação)	Instrumentos manipulados (escala, teste, questionário etc.)
Modo de análise	Indutivo (pelo pesquisador)	Dedutivo (pelo método estatístico)

Fonte: Pradonav (2013, p.71)

Analisando o quadro 1, podemos observar que às diferenças existentes entre os dois tipos de pesquisas quanto a natureza das variáveis, as mesmas se mostram complementares, cada qual possui sua característica diante da outra. A pesquisa qualitativa apresenta como vantagem a compreensão da subjetividade de um contexto, já a pesquisa quantitativa permite a representatividade de um estudo para outros contextos, permitindo a comparação e generalização. (Creswell, 2010).

Gil (2010) refere-se às desvantagens de cada uma delas. A pesquisa qualitativa pode levar a uma coleta excessiva de dados, afetando assim o resultado da mesma. Já na pesquisa quantitativa, as desvantagens são evidenciadas quando os resultados são tratados como verdade absoluta, geralmente, perdendo o significado, já que a análise exige rigor matemático.

Outro fator importante que o pesquisador deve levar em conta ao escolher o tipo de pesquisa, é com relação aos procedimentos técnicos. Nas pesquisas qualitativas, a amostragem pode ser feita por conveniência e não demanda um número grande de pesquisados, seus



resultados têm como objetivo, verificar comentários, opiniões, relações estabelecidas pelo pesquisador, a partir da análise, o que a torna mais complexa, já que esta pesquisa procura entender o problema em profundidade.

Já nas pesquisas quantitativas, é feito um cálculo rigoroso de amostragem de modo que a singularidade do fato pesquisado seja representada na amostra e nas análises estatísticas de forma aleatória requerem um grande número de pesquisados, para que os resultados se aproximem da população pesquisada e seus resultados demandam um relatório que apresente dados numéricos além de interpretações e conclusões.

Como nosso foco é descrever a pesquisa quantitativa, Pradonav (2013) refere-se à pesquisa quantitativa como um método científico que se utiliza de diferentes técnicas estatísticas como: percentagem, média, moda, mediana, desvio-padrão, coeficiente de correlação, análise de regressão, etc, quando se deseja quantificar opiniões e informações para classificá-las e analisá-las. A pesquisa quantitativa também procura comprovar teorias, recolher dados para confirmar hipóteses e generalizar fenômenos e comportamentos e pode utilizar de testes não paramétricos que são muito mais adequados e eficazes para tratar variáveis de natureza qualitativa. Já no contexto da pesquisa quantitativa o desenvolvimento do estudo, deve formular hipóteses e classificar a relação entre as variáveis para que se possa garantir a precisão dos resultados, evitando dessa forma, contradições no processo de análise e interpretação.

Lakatos & Marconi (2008) ao definir pesquisa quantitativa, aponta que a mesma evidencia a observação e a valorização dos fenômenos, estabelece ideias, demonstra o grau de fundamentação, revisa ideias resultantes da análise, propõe novas observações para esclarecer, modificar ou fundamentar repostas e ideias.

Gil (2010) compreende que ao analisar um estudo, utiliza-se de testes estatísticos, pois através deles, é possível determinar termos numéricos, a probabilidade de acertos e a margem de erro de um valor obtido. Devido a essas características, a pesquisa quantitativa torna-se bem aceita por partes dos pesquisadores.

Essa abordagem de pesquisa segue um rigor previamente estabelecido, com hipótese, problema de pesquisa e objetivos claramente especificados e variáveis definidas. O projeto de pesquisa quantitativa é muito utilizado nas pesquisas descritivas e deve conter as seguintes características:

- especificações dos objetivos;
- operacionalização dos conceitos e das variáveis;

- elaboração do instrumento de coleta de dados;
- pré-teste do instrumento (se for o caso);
- seleção da amostra;
- coleta e verificação dos dados;
- análise e interpretação dos dados;
- apresentação dos resultados.

Vale salientar as diferenças dos testes estatísticos a serem aplicados nos dois tipos de pesquisa: quantitativa e qualitativa, no próximo quadro, serão elencadas os principais testes utilizados nas duas áreas de pesquisa.

**Quadro 2** – Comparação entre os principais testes correspondentes utilizados nas pesquisa qualitativa x quantitativas


Testes estatísticos	Pesquisa Quantitativa	Pesquisa Qualitativa
Duas variáveis independentes	Teste t de Student Análise de regressão linear de Pearson	Teste de Mann- witney Análise de correlação de Kendal ou de Spearman
Para duas amostras pareadas	Teste t pareado	Teste de Wilcoxon (signed-rank-teste)
Para mais de duas amostras independentes	Teste de Anova um critério	Teste de Anova não paramétrica (Kruskal-Wallis)
Para mais de duas com controle local (blocos )	Teste de Anova dois critérios	Teste não paramétrico de Freedman
Para mais de duas variáveis correlacionadas	Análise de correlação múltiplas	Análise de correlação Canônica ou Componentes principais
Para variáveis avaliadas por frequências ou intervalos	Representação Gráfica e estatística descritiva	Teste do qui-quadrado, com complemento de Risco Relativo RR ou relação das Chances aprofundamento.

Fonte: Os autores

Portanto, há vários testes não paramétricos para o tratamento estatístico das variáveis qualitativas, diante do que foi abordado, e sobre o que se pretendia discorrer sobre o assunto, é essencial que se destaque a escolha do uso de um bom *software* para o apoio das análises, a qual será abordado na próxima sessão.

## A IMPORTÂNCIA DOS *SOFTWARES* PARA PESQUISA CIENTÍFICA

O uso das tecnologias, sempre esteve presente na civilização desde os primórdios. Torres (2016) define o conceito de tecnologia, como sendo a ciência que possui um papel importante no desenvolvimento tecnológico, entretanto, nem toda a tecnologia depende de ciência. Na idade antiga, a ciência pertencia aos filósofos e a tecnologia aos artesãos.



No que se refere às ferramentas de apoio às pesquisas científicas, Martins & Theóphilo (2009) relatam que no início deste século, elas eram bem simples e de pouca utilidade, devido a isso, poucas pessoas se aventuravam na área da pesquisa. Durante os últimos 20 anos, o campo da estatística sofreu mudança pelo desenvolvimento de *softwares* para realizar análises.

Mesmo com o avanço da tecnologia, os dados da pesquisa científica são processados e montados muitas vezes de maneira arcaica, gerando muito trabalho para o pesquisador. Isso ocorre pela falta de conhecimento nas ferramentas que já existem e de sua real utilidade. A seguir serão apresentadas algumas ferramentas e suas funcionalidades para a pesquisa científica. Devido a pouca literatura existente, foram utilizados manuais e *sites* de empresas como fonte para o levantamento de dados.

### **IBM SPSS Software**

Pereira (2016) define a ferramenta, como apropriada para realizar cálculos estatísticos complexos, tornando a análise de dados mais acessível, permitindo a realização de uma grande amplitude de análises estatísticas.

Sua tela principal é a Data Editor, na qual os bancos de dados são gerados e analisados. Possui linhas relativas aos casos, participantes ou respondentes e as colunas relativas às variáveis investigadas. Não existe limitação do número de colunas nem de casos, permitindo a análise de bancos de dados de qualquer tamanho. (IBM, 2016).

A vantagem em utilizar este programa é que o mesmo analisa dados quantitativos de formas diferentes e com muita rapidez. Também é possível, criar um banco de dados próprio e importar para outro *software*, como o *Excell*, *Acess* e *DBase*.

O que se pode fazer utilizando o programa SPSS para a pesquisa científica:

- Definir variáveis;
- Introduzir dados;
- Criar base de dados;
- Dentro da estatística descritiva – criar tabelas de frequências, calcular média e desvio-padrão.
- Explorar e cruzar variáveis – histogramas, gráficos caule e folhas, caixa de bigodes (Boxplot).
- Comparação de grupos de casos;



- Correlação bivariadas;
- Análise fatorial;
- Regressão linear;
- Séries de dados temporais;
- Análise de *Clusters* e análise discriminante;
- Complementos de análise de base de dados e inquéritos.

O IBM SPSS é uma família integrada de produtos que auxilia a operar o processo analítico, desde o planejamento, coleta de dados até a análise, relatórios e implementação (IBM, 2016).

### **A Planilha Eletrônica *Excel***

É um programa da empresa *Microsoft*, incluído no Pacote *Office*, utilizado para formatar e desenvolver planilhas, demonstração de despesas, análises de gráficos, entre outras funções disponíveis (Pacievitch, 2016).

Caso seja necessário criar análises mais complexas, pode utilizar as extensões da ferramenta que o *Excel* possui, para isso, basta inserir dados e parâmetros para cada análise, e a ferramenta calcula e exibe os resultados em tabelas, sendo possível gerar gráficos caso o pesquisador queira. (Microsoft, 2016). As ferramentas disponíveis para análises mais complexas são: ANOVA, Correlação (Correl e Pearson), Estatística Descritiva e Histograma, Covariação, Ajuste Exponencial, Teste-F com Amostra Dupla para Variações, Análise de Fourier, Média Móvel, Geração de Números Aleatórios, Ordem e Percentil, Regressão, Amostragem, Teste-t, Teste-z, Funções VBA para Ferramentas de Análise.

### **Latex**

Aparentemente, este programa parece mais complicado do que os outros tipos de editores de textos. Entretanto, Santos (2016) apresenta uma série de vantagens em relação aos processadores de textos, como por exemplo:

- Permite fazer mudanças na formatação do texto inteiro utilizando apenas alguns comandos;
- Escreve fórmulas complexas, usando apenas comandos como:  $\int_0^a e^{-x^2} dx$  ;

- Faz numeração automática de fórmulas, seções, definições, exemplos e teoremas, na ordem do texto sem que seja necessário trocar os números dos itens;
- Permite inserir textos coloridos, tipos diferentes de letras (itálico, negrito, romano, etc), entre outros.
- A probabilidade de encontrar um erro no “editor” é mínima e justamente por ser um *software* livre, permite que qualquer pessoa possa corrigir os possíveis erros e disponibilizá-los. Também possibilita a adaptação do sistema para as necessidades do usuário.

Além desses, existem outros *softwares* que podem ser utilizados na análise das pesquisas científicas como: ENDNOTE, ATLAS.TI, NVIVO, MINITAB, ACTION, BIOESTAIC, STATISTICAL e o R/RSTUDIO, sendo muitos destes com versão gratuita, sendo possível baixar da rede *internet* com muita facilidade.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com este estudo pretendeu-se fazer uma reflexão junto aos pesquisadores que se apoiam na pesquisa qualitativa, mostrando a importância dos métodos estatísticos para contribuição das análises.

Pode-se observar que a estatística, permite acompanhar em cada uma de suas etapas o desenvolvimento de uma pesquisa científica, desde o momento da sua planificação, sua execução e fornecendo consistências científicas nas conclusões das hipóteses levantadas na investigação.

Acredita-se que os conhecimentos estatísticos contribuem com o aprendizado na área de matemática, pois possibilita aos educandos a compreensão e construção de gráficos e tabelas, devendo-se realizar a coleta, a organização e a análise crítica dos dados. Ressalta-se a importância da problematização envolvendo temas do contexto sociocultural em que os educandos estão inseridos.

A utilização da estatística na pesquisa qualitativa necessita de experiência na área e um bom conhecimento de estatística não paramétrica, pois muitos dos problemas que envolvem o setor educacional apresentam variáveis de natureza qualitativa que exigem para sua análises testes não paramétricos que atendem as restrições de amostras pequenas e de dados de populações que não são normais, os testes não paramétricos são capazes de analisar medidas

dicotômicas, de frequências e de dados categorizados ou intervalares o que não é possível ser feito com a estatística quantitativa.

Para que os educadores da educação básica possam desenvolver um trabalho pedagógico envolvendo o ensino de estatística contemplando as habilidades que devem ser desenvolvidas em cada ano/série da educação infantil, ensino fundamental e médio é essencial que suas propostas sejam elaboradas de acordo com os documentos de orientação curricular, pois, os mesmos explicitam os objetivos de aprendizagem que devem ser desenvolvidos em cada etapa do ensino.

Outro aspecto sobre o desenvolvimento das habilidades envolvendo o ensino de estatística é a utilização dos recursos tecnológicos, tais como calculadoras, *tablets* e planilhas eletrônicas e *softwares* específicos para análise estatística, pois estes instrumentos podem contribuir no desenvolvimento de uma metodologia mais consistente para a análise dos dados.

Finalizando é preciso repensar os procedimentos metodológicos utilizados para o ensino de estatística, se faz necessário que os professores que lecionam com esta disciplina na educação básica ao ensino médio passem por uma reciclagem contínua, não apenas relacionados aos conteúdos, mas principalmente na forma de sua transmissão e no uso das tecnologias digitais e utilização de *softwares* específicos, elencando uma nova forma de ensinar a estatística para alunos considerados nativos digitais.

## REFERÊNCIAS

BAYER, A.; BITTENCOURT, H.; ECHEVEST, S. A. Estatística e sua História. XII Simpósio Sul Brasileiro de Ensino e Ciências, Canoas, 2004. Disponível em: <<http://exatas.net/ssbec-estatistica-e-sua-historia>>. Acesso em:

BARBETTA, P. A. Estatística Aplicada às Ciências Sociais. 7. ed. Florianópolis: UFSC, 2006.

CAMPOS, P.; BACELAR, S.; OLIVEIRA, E.; GOMES, J. ALEA: Um contributo para promoção da Literacia Estatística (Análise de dados e ensino da Estatística nas escolas secundárias) *in* Pedro Campos, Sergio Barcelar, Instituto Nacional de Estatística, Emília Oliveira, José Gomes, Escola Secundária Tomaz Pelayo, 2001. Disponível em: <<http://www.caib.es/ibae/altres/jornades-europees.pdf#page=155>>. Acesso em:

CRESPO, A. A Estatística Fácil. 14. ed. São Paulo: Saraiva, 1995.

CRESWELL, J. W. Projeto de pesquisa: Métodos qualitativo, quantitativo e misto. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DEMO, P. Metodologia Científica em Ciências Sociais. 3. ed. São Paulo: Atlas, 1995.

FERREIRA, C. A. L. Pesquisa quantitativa e qualitativa: Perspectivas para o campo da educação. Revista Mosaico, Goiânia, v. 8, n. 2, p. 173-182, jul./dez. 2015.

GATTI, B. A. Estudos quantitativos em educação. Educação e Pesquisa, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 11-30, jan./abr. 2004.

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

GRÁCIO, M. C. C.; GARUTTI, E. A. A estatística aplicada à educação: uma análise de conteúdos programáticos de planos de ensino e de livros didáticos. Revista de Matemática e Estatística, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 107-123. 2005.

IBM. SPSS Statistics: Resolva desafios difíceis de negócios e pesquisa com a análise de dados. Disponível em: <<http://www-03.ibm.com/software/products/pt/spss-statistics>> . Acesso em:

KNECHETEL, M. R. Metodologia da pesquisa em educação: Uma abordagem teórico-prática dialogada. 1. ed. Curitiba: Intersaberes, 2014.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. Metodologia do trabalho científico. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

LOPES, C. E.; MEIRELLES, E. O desenvolvimento da Probabilidade e da Estatística. In: ENCONTRO REGIONAL DE PROFESSORES DE MATEMÁTICA, 18, 2005, Campinas. Anais... Campinas: UNICAMP, 2005. Disponível em: <[https://www.ime.unicamp.br/erpm2005/anais/m\\_cur/mc02\\_b.pdf](https://www.ime.unicamp.br/erpm2005/anais/m_cur/mc02_b.pdf)> . Acesso em:

MARTINS, G. A.; THEÓPHILO, C. R. Metodologia da investigação científica para ciências sociais aplicadas. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MEMÓRIA, J. M. P. Breve História da Estatística. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

MICROSOFT. Microsoft Excel. Disponível em:< <https://products.office.com/pt-br/excel>>. Acesso em:

PACIEVITCH, T. (s.d.a). Excel. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/informatica/excel/>>. Acesso em:


PEREIRA, G.; ORTIGÃO, M. I. R. Pesquisa quantitativa em educação: Algumas considerações. Revista Periferia, Duque de Caxias, v. 8, n. 1, p. 66-79, jan./jun. 2016.

POUBEL, M. W.; SAD, L. A. De contagens empíricas e jogos ao poder da ciência estatística. Revista História da Matemática para Professores, Natal, v. 1, n. 1, p. 21-28, mar. 2014.

PRADONAV, C. C. Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico. 2. ed. Novo Hamburgo: Feevale, 2013.

RUMSEY, D. Estatística para leigos. 2. ed. Rio de Janeiro: Alta Books, 2010.

SANTOS, C. J. G. Tipos de Pesquisa. Disponível em: <[http://www.oficinadapesquisa.com.br/APOSTILAS/METODOL/\\_OF.TIPOS\\_PESQUISA.PDF](http://www.oficinadapesquisa.com.br/APOSTILAS/METODOL/_OF.TIPOS_PESQUISA.PDF)>. Acesso em:



SILVA, C. B.; COUTINHO, C. Q. S. O Nascimento da Estatística e sua relação com a Teoria da Probabilidade. Integração, São Paulo: USJT, n. 41, p. 191-196, abr/jun. 2005.

SOMEKH, B.; LEWIN, C. Teoria e métodos de pesquisa social. 1. ed. São Paulo: Vozes, 2015.

TORRES, P. M. C. Evolução da Tecnologia da Informação. Disponível em: <<http://www.coladaweb.com/informatica/evolucao-da-tecnologia-da-informacao>>. Acesso em:

VIEIRA, S. Bioestatística tópicos avançados. 2. ed. Rio de Janeiro: Campus, 2003.

# CAPÍTULO 32

## EXTRAÇÃO DO INSETICIDA CARBARIL EM CASCA E POLPA DE BANANA EMPREGANDO A ESL-PBT

DOI: 10.47402/ed.ep.c202157532966

[Bruno Bernardes de Menezes](#), Bacharel em Agronomia, ILES/ULBRA Itumbiara,  
Graduando em Licenciatura em Química, IFG, Auxiliar Administrativo, Agropecuária  
Araporã LTDA

[Adilson Correia Goulart](#), Doutorando em Química, UFU, Técnico-Administrativo, IFG  
[Alessandra Timóteo Cardoso](#), Licenciada em Química, IFG, Mestranda em Química, UFG


[João Paulo Victorino Santos](#), Doutorado em Química, UFU, Docente, IFG  
[Mansuêmia Alves Couto de Oliveira](#), Doutora em Agronomia, UFG, Fiscal Agropecuário,  
AGRODEFESA

[Simone Machado Goulart](#), Doutora em Química, UFV, Docente, IFG

### RESUMO

No Brasil, a banana é considerada a segunda fruta mais cultivada e apresenta muita importância para os brasileiros, não só por seu valor nutritivo, mas por sua acessibilidade. O Carbaril é um agrotóxico indicado e regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para a cultura da banana. Embora seja autorizado para essa cultura, seu uso inadequado, por ser altamente tóxico, pode vir a provocar quadros de intoxicação em humanos e/ou provocar a morte, dependendo do grau de exposição. Nessa vertente, o objetivo deste trabalho foi a verificação da aplicabilidade da técnica extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura (ESL-PBT) para determinação de Carbaril em casca e polpa da banana, seguida de análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV). Para verificar a aplicabilidade do método, foram avaliados estágio de maturação (verde e madura), da casca e polpa da matriz, métodos de homogeneização e intervalo do tempo de espera para fortificação das amostras. As matrizes foram avaliadas em seus dois estágios de desenvolvimento, madura e verde, sendo separadas em: casca verde, polpa verde, casca madura e polpa madura. No processo de fortificação, foram utilizados  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de solução padrão de Carbaril em todas as amostras. No processo de extração foram adicionados 2 mL de água e 4 mL de Acetonitrila (ACN), como solvente orgânico, posterior a agitação do sistema por vórtex ou banho ultrassônico. Após essa etapa, todos os ensaios foram congelados por 3 horas para partição à baixa temperatura e retirou-se 1 mL do sobrenadante para análise cromatográfica. Como resultado nesta pesquisa, verificou-se que as partes individuais analisadas da banana (polpa e casca) independentemente do método realizado (fortificação e agitação), e do seu estado de maturação (verde e madura) não apresentaram resultados distintos como mostra os valores estatísticos obtidos pelo teste “t” de Student, ao nível de significância de 5%. No que se refere ao tempo de fortificação não há a necessidade de se empregar o intervalo de 3 horas, o que torna a ESL-PBT mais rápida. A avaliação dos métodos para homogeneização dos sistemas em todos os ensaios realizados, mostrou que a agitação em vórtex ou em banho ultrassônico, não apresentou diferenças entre si, recomendando-se então, o banho ultrassônico para maior agilidade no processo de extração. As porcentagens de recuperação obtidas com a aplicação da técnica ESL-PBT para determinação de Carbaril em casca e polpa de banana, independentemente do tratamento, ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pela legislação da Agência Nacional





de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120%.

**Palavras-chave:** Banana. Carbaril. ESL-PBT. Casca e polpa.


## INTRODUÇÃO

Pertencente à família Musaceae, a banana *Musa sapientum* é uma das frutas tropicais mais cultivadas em todo o mundo. No Brasil, é bastante comercializada, em todos os Estados da Federação, pelo seu baixo custo e valor nutritivo (MORENO et al., 2016). Dados da EMBRAPA (2018) apontam, que somente no ano de 2017, o Brasil apresentou uma área cultivada de 465.434 hectares da fruta, apresentando neste mesmo ano uma produção de 6.675.100 toneladas.

Entretanto, para conservar a qualidade dos frutos, no que se refere a existência de pragas e doenças, vários produtores rurais recorrem ao uso de agentes químicos, como os agrotóxicos. Estes, são compostos químicos utilizados para a proteção de diversas culturas contra doenças, ou ataque de pragas e a plantas daninhas, entretanto, seu uso indiscriminado pode trazer riscos à saúde humana (MELLO et al., 2019). O Carbaril é um inseticida indicado e regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para a cultura da banana, sendo encontrado comercialmente com outros nomes, como por exemplo, o Sevin, Fersol<sup>®</sup>. O LMR (Limite Máximo de Resíduo) de Carbaril permitido para a cultura de banana é de 0,2 mg de agrotóxico por kg de banana com um intervalo de segurança entre a aplicação até colheita de 14 dias. Limites acima dessa concentração podem causar danos, não só ao consumidor, mas também ao meio ambiente (BRASIL, 2013).

Devido a existência de casos de contaminações de pessoas pelo uso abusivo ou inadequado de agrotóxicos nas lavouras, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de análises eficientes para a detecção de resíduos presentes em alimentos, buscando verificar se as normas de segurança para o uso destas substâncias tóxicas ao ser humano e ambiente estão sendo cumpridas. Usualmente, para avaliar resíduos de contaminação de alimentos com agrotóxicos, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é bastante utilizada. Entretanto, dependendo da complexidade da matriz, por muitas vezes é necessário, o emprego de métodos de extração eficientes, para se ter um resultado preciso e linear na determinação destes contaminantes (PERES et al., 2002).

A técnica de Extração Sólido-Líquido (ESL) com Partição em Baixa Temperatura (PBT) se trata de uma técnica de simples utilização, apresentando benefícios em relação às demais



técnicas existentes. Este método é muito objetivo, pois apresenta um número de etapas reduzido, além de alta eficiência analítica e de baixo consumo de amostra e de solventes orgânicos (GOULART et al., 2010).

Sabe-se que atualmente a casca de banana é muito utilizada na culinária, especialmente entre os vegetarianos e veganos, e não há trabalhos sobre carbaril que abordem as partes individuais da banana. Devido aos poucos relatos sobre determinação de agrotóxicos em casca e polpa individualmente na literatura, e estudos avaliando a diferença do processo de extração em diferentes estágios de maturação, há uma dificuldade em encontrar referencial teórico amplo para pesquisa.

Dessa forma, o presente trabalho propôs a avaliação da aplicabilidade da ESL-PBT para extração de carbaril em casca e polpa da banana (individualmente), considerando seus diferentes estágios de maturação, tempo de extração após fortificação e método de agitação das amostras.

## REFERENCIAL TEÓRICO

A bananicultura é uma atividade do agronegócio brasileiro que apresenta significativa lucratividade, sendo desenvolvida em todo o território nacional, constituindo-se como uma cultura de suma importância socioeconômica. As bananeiras que são produtoras de frutos comestíveis para comercialização são pertencentes à classe *Monocotyledoneae*, da ordem *Scitaminales*, da família *Musaceae*, e subfamília *Musoideae*, do gênero *Musa* (LIMA; SILVA; FERREIRA, 2003).

Como toda cultura de interesse agrônomo, a banana também tem suas pragas específicas. A traça da banana (*Opogona sacchari*) é uma praga que ataca os frutos em seu estágio de desenvolvimento, e a presença deste inseto deve ser verificada em restos florais de frutos que estão em crescimento. O inseto ataca a banana provocando lesões, tornando-a inviável para o comércio. A presença da praga é detectada pela maturação prematura de frutos em relação aos demais da área de produção (AGROLINK, 2019a).

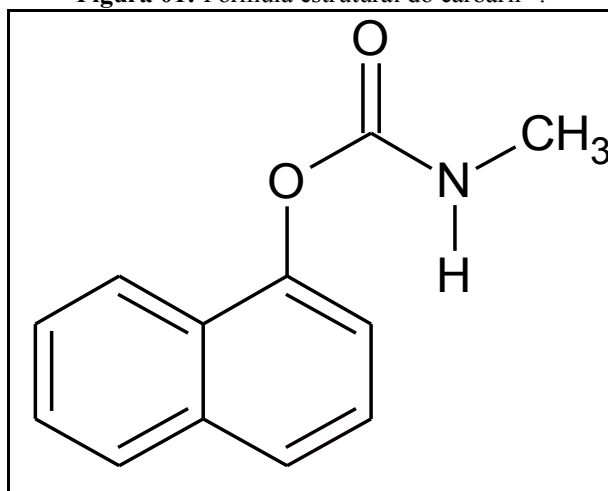
Entende-se por agrotóxicos aqueles produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, que se destinam ao uso nos setores da produção agrícola, em linhas gerais, tem a finalidade de alterar a composição da fauna ou flora, visando sua preservação contra a ação danosa provocada pelos seres vivos considerados como sendo nocivos (LOPES, 2017).

Os efeitos do manuseio, bem como a utilização de agrotóxicos sobre a saúde da população mundial é uma questão que tem sido o foco de estudos da comunidade científica de todo o planeta, sobretudo, nos países emergentes (NEVES; MENDONÇA, 2018).

Devido a sua eficiência no controle de pragas, os carbamatos são umas das classes de agrotóxicos orgânicos sintéticos mais utilizadas em todo o mundo. Esta classe, em contato com mamíferos, ataca o sistema nervoso dos indivíduos, inibindo suas sinapses. Os sintomas de contaminação podem ser vistos e variáveis, mas deve-se atentar para a presença de vômito, diarreias, sudorese, cianose, contrações de músculos e hiperatividade (OLIVEIRA, 2017).

Dentro da classe dos carbamatos existem diversos produtos comerciais, com diferentes princípios ativos para utilização na agricultura, sendo o Carbaril o princípio ativo de interesse para o presente estudo. Como citado, Carbaril (Figura 01) é o nome comum deste ingrediente ativo, sendo seu nome químico 1-naftilmetilcarbamato. A fórmula molecular deste composto é descrita na literatura como sendo  $C_{12}H_{11}NO_2$ , e dentro da classe toxicológica das substâncias é considerado como Classe II, sendo altamente tóxico (BRASIL, 2013).


**Figura 01:** Fórmula estrutural do carbaril<sup>20</sup>.



**Fonte:** Adaptado de BRASIL (2013).

O Poder Legislativo brasileiro deveria ser o responsável pela vigilância acerca do uso dos agrotóxicos, desde as legalizações envolvendo sua utilização, a punições do uso indiscriminado, até a casos de contaminação. Entretanto, esta responsabilidade é de órgãos do Poder Executivo, ou seja, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Nacionais Renováveis (IBAMA), o Conselho

<sup>20</sup> Estrutura adaptada no Software ACD / ChemSketch versão 2019.1.2.



Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dentre outros órgãos e instituições (SERRAGLIO; GOMES, 2017).

Diversos trabalhos utilizando a técnica de ESL-PBT e análise por HPLC-UV foram realizadas. Rodrigues e colaboradores (2018) aplicaram a ESL-PBT em amostras de abobrinhas, visando determinar a aplicabilidade da técnica para detecção de carbofurano em matrizes de abobrinha, sendo constada pelos autores sua eficácia, além do baixo consumo de solventes e amostras, com porcentagem média de recuperação de 75,88%.

A técnica ESL-PBT é viável para outras culturas, como a banana, conforme constata Cardoso e colaboradores (2017), em seus experimentos, que após submeter suas amostras de bananas em CLAE-UV, verificaram que o método ESL-PBT na determinação de Carbaril em amostras de bananas é seletiva, apresentando excelentes resultados no que se refere a porcentagem da recuperação do Carbaril.

Entretanto, vários fatores podem interferir na ESL-PBT, tais como tipo de agitação, tempo de fortificação, solvente extrator e contaminação da matriz analisada, devido à presença de contaminantes orgânicos, sendo necessário a otimização do sistema analítico (CHIARELLO, 2018). Cobus e Prado (2019) consideram o banho ultrassônico como sendo uma alternativa eficaz em relação aos métodos convencionais de homogeneização, sendo uma forma de substituição ao método de aquecimento e agitação mecânica (vórtex) para realização dos processos de reação.

Para determinação dos agrotóxicos em matrizes de alimentos, é empregada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), termo que é traduzido do inglês High Performance Liquid Chromatography (HPLC), a qual consiste em uma técnica analítica que tem como foco a separação de constituintes de uma mistura, visando sua identificação e consequente quantificação deste em uma amostra de interesse. É muito utilizada na análise e quantificação de agrotóxicos em alimentos (CHIARELLO, 2018). Dentre as vantagens apresentadas pelo uso do HPLC, deve se dar destaque a sua alta sensibilidade e precisão na quantificação de diversos tipos de analitos, além de sua capacidade em separar os constituintes da amostra.

## **METODOLOGIA**

As amostras de banana utilizadas para a realização do experimento foram adquiridas de uma propriedade rural vizinha ao município de Itumbiara, Goiás. Os frutos foram obtidos na fazenda em questão porque o produtor rural não utilizava da aplicação de defensivos agrícolas,

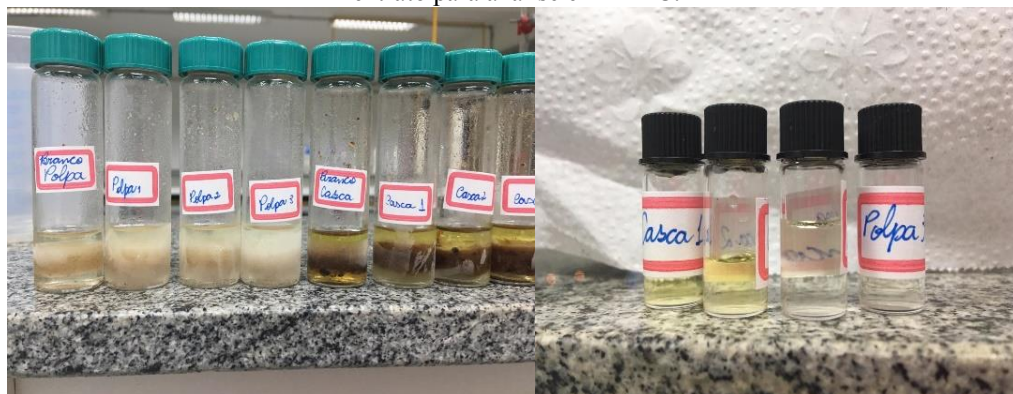
havendo confiabilidade de que as amostras coletadas estavam isentas de agrotóxicos. Os frutos foram avaliados em seus dois estágios de desenvolvimento, ou seja, madura e verde, separadas em: casca verde, polpa verde, casca madura e polpa madura.

Realizou-se a trituração em mixer das amostras para homogeneização das partes individuais, sendo pesado em seguida 1,0000 g de cada parte da amostra para cada tubo, devidamente identificado. Para a técnica de ESL-PBT, foi utilizada a metodologia proposta por Rodrigues e colaboradores (2018). Uma solução padrão de Carbaril 5 ppm foi utilizada para fortificar cada uma das amostras de banana (após trituração em mixer), obtendo-se no extrato final 5 mg.L<sup>-1</sup> do Carbaril.

Algumas amostras fortificadas permaneceram aguardando à temperatura ambiente na bancada do laboratório por um período de 3 horas após a fortificação. No processo de fortificação, adicionou-se 2 mL de água e 4 mL do solvente Acetonitrila (ACN) como solvente orgânico, e posteriormente agitação (em banho ultrassônico ou vórtex).

Quando foi utilizado o banho ultrassônico, o tempo de agitação foi de 10 min. Quando se utilizou a agitação em vórtex, o tempo de agitação foi de 1 minuto. Posteriormente, o sistema esteve congelado por 3 horas a -20°C em freezer (para partição a baixa temperatura). Após esse período retirou-se 1 mL do sobrenadante para posterior análise cromatográfica.

**Figura 02:** Tubos contendo as amostras de casca e polpa prontas para PBT e os *Vials* contendo sobrenadante do extrato para análise em HPLC.



Fonte: Autoria própria (2021).

Enquanto as amostras que apresentavam intervalo de espera de 3 horas após fortificação aguardavam, as demais passaram pelo processo de preparo e procederam para o resfriamento a -20 °C. As amostras “branco”, ou seja, as bananas isentas de Carbaril, participaram de todos os processos descritos.



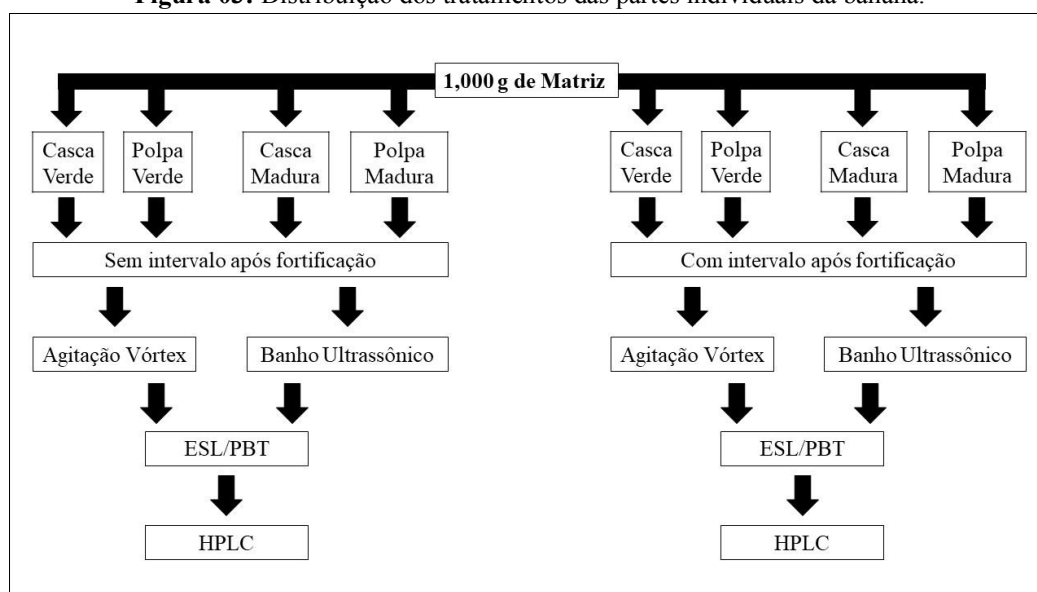
Após a partição a baixa temperatura, uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada um dos ensaios realizados foi retirado, e posteriormente, transferidos para os *vials* (Figura 02), seguida de injeção no cromatógrafo.

Com o propósito de verificar as melhores condições para extração do Carbaril nas matrizes que foram estudadas de banana verde e madura, foram feitos quatro ensaios diferentes, conforme pode-se observar a seguir:

- Teste I – Banho ultrassônico com intervalo de 3 horas para fortificação;
- Teste II – Banho ultrassônico sem intervalo de 3 horas para fortificação;
- Teste III – Agitação em vórtex com intervalo de 3 horas para fortificação;
- Teste IV – Agitação em vórtex sem intervalo de 3 horas para fortificação.

Com base nos ensaios realizados, as amostras individuais de cada parte da banana ficaram agrupadas (Figura 03) de maneira que possibilitasse uma comparação entre si.

**Figura 03:** Distribuição dos tratamentos das partes individuais da banana.



**Fonte:** Autoria própria (2021).

As condições cromatográficas no HPLC foram as seguintes: HPLC marca SHIMADZU®, Coluna Kinetex 5 µm EVO® C 18 - 150 X 4,6 mm; fase móvel (modo isocrático): Acetonitrila: água purificada 35:65 v:v; vazão da fase móvel: 0,8 mL.min<sup>-1</sup>; temperatura da coluna: 35 °C; volume de injeção 20 µL e pressão: 67 kgf. Detector Ultravioleta (UV) (λ: 213 nm).

A análise qualitativa do Carbaril foi realizada por meio do tempo de retenção no cromatograma. As porcentagens de recuperação dos ensaios fortificados foram verificados por



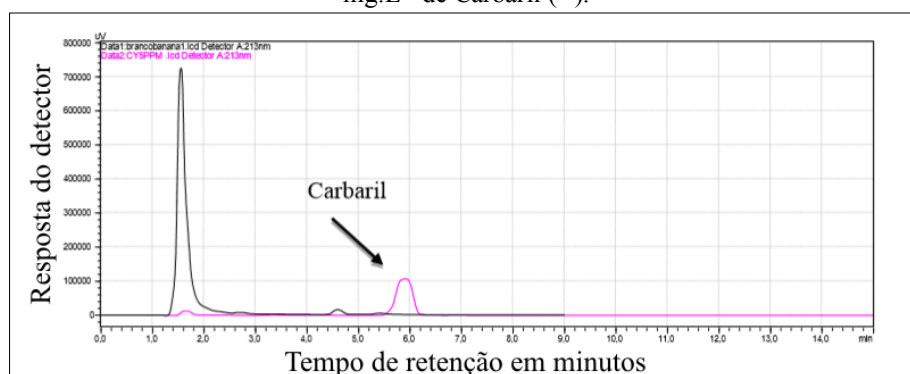
meio da curva analítica utilizando o padrão Carbaril em acetonitrila nas concentrações de 0,1 mg.L<sup>-1</sup>; 0,5 mg.L<sup>-1</sup>; 1 mg.L<sup>-1</sup>; 2 mg.L<sup>-1</sup> e 5 mg.L<sup>-1</sup>.

Ao final dos experimentos, realizou-se o tratamento estatístico dos dados obtidos. O teste realizado foi o teste “t” de Student, o qual foi adotado por se tratar de um estudo envolvendo amostras independentes, visando informar se existiu diferenças estatisticamente significativas entre as médias de dois grupos na população. Com base na hipótese do teste, quando valor se for  $p > 0,05$  (nível de significância) as médias não diferem entre si, ou seja, são iguais, ao passo de que valores de  $p < 0,05$  as médias serão estatisticamente diferentes (ALVES, 2017).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as extrações (branco e extrato fortificado) em todos os ensaios foram realizadas em duplicata. Verifica-se na Figura 05, que o Carbaril apresenta um tempo de retenção nas condições cromatográficas utilizadas de 5,88 min.

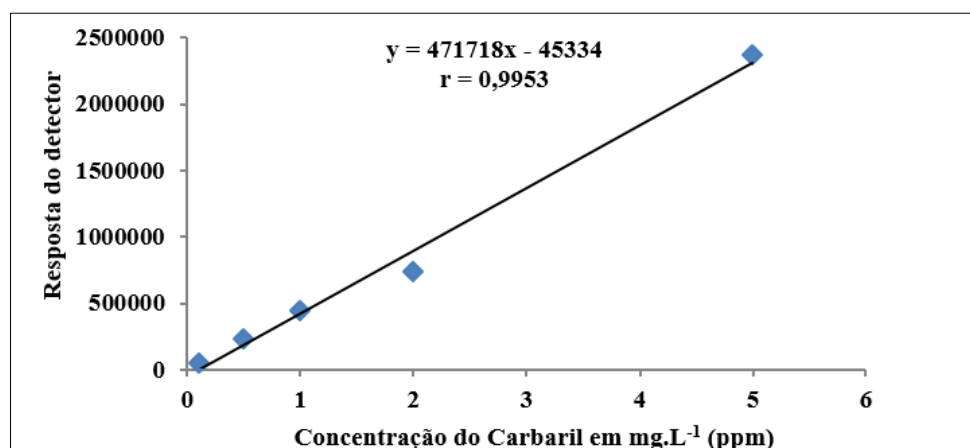
**Figura 05:** Comparação entre os cromatogramas do extrato de banana, isento de Carbaril (–) e fortificado com 5 mg.L<sup>-1</sup> de Carbaril (–).



Fonte: Autoria própria (2021).

A análise quantitativa para verificar a porcentagem de recuperação do Carbaril foi realizada construindo uma curva analítica (Figura 06) utilizando o padrão Carbaril em acetonitrila em cinco concentrações diferentes. A equação da reta obtida foi  $y=471718x-45334$  com coeficiente de correlação de 0,9953.

**Figura 06:** Curva analítica do Carbaril.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados obtidos com a realização da análise estatística dos ensaios avaliados no processo de otimização univariada obtidos aplicando a ESL-PBT, são exibidos na Tabela 01.

**Tabela 01:** Resultados da análise estatística das amostras de casca e polpa com base no estado de maturação, tempo após fortificação e método de homogeneização.

Amostra	Média <sup>21</sup>	Desvio Padrão
Polpa verde/3 h	81,20% a	2,0506097
Polpa verde/0 h	73,79% a	0,6929646
Casca verde/3 h	71,60% a	1,0040916
Casca verde/0 h	70,53% a	1,8172644
Polpa madura/3h	108,99% a	13,9370747
Polpa madura/0 h	101,10% a	3,4011836
Casca madura/3h	87,44% a	7,4741187
Casca madura/0 h	90,92% a	4,9356053
Polpa verde com banho ultrassônico	81,20% a	2,0506097
Polpa verde com agitação em vortex	74,47% a	4,7517576
Casca verde com banho ultrassônico	71,60% a	1,0040916
Casca verde com agitação em vortex	75,26% a	1,45664
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Polpa madura com agitação em vortex	110,83% a	0,9263099
Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187
Casca madura com agitação em vortex	92,87% a	3,3234019
Polpa verde com banho ultrassônico	81,20% a	2,0506097
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Casca verde com banho ultrassônico	71,60% a	1,0040916

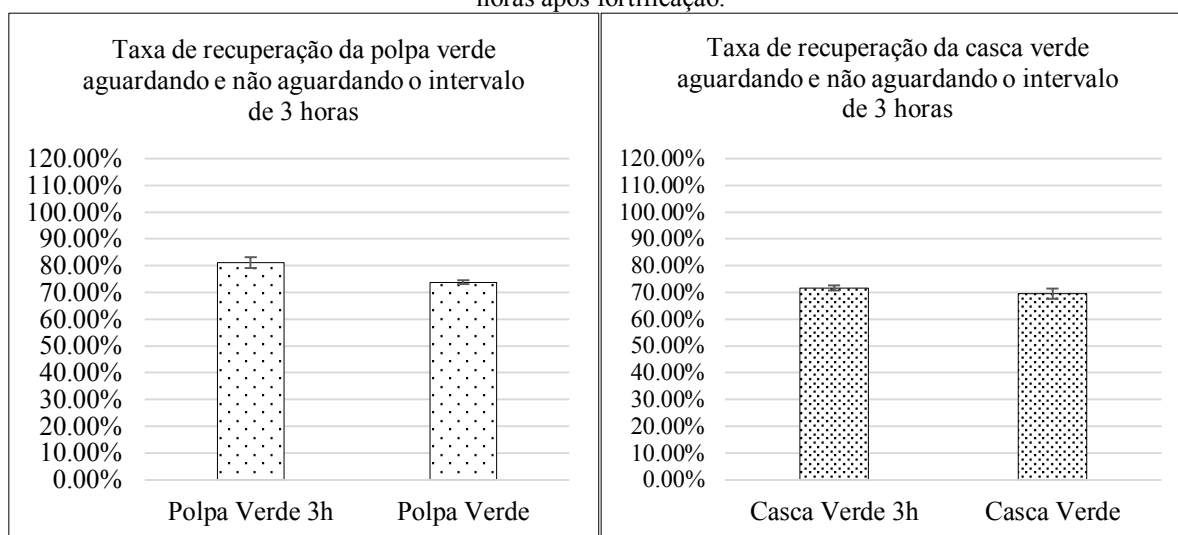
<sup>21</sup> Médias seguidas pela letra “a” não diferem entre si pelo teste de “t” ao nível de significância de 5%.

Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187
Polpa madura com banho ultrassônico	108,99% a	13,9370747
Casca madura com banho ultrassônico	87,44% a	7,4741187

Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme pode-se observar na Figura 07, quando comparamos as porcentagens de recuperação da amostra de polpa verde com intervalo de espera de 3 horas após a fortificação com a solução de Carbaril, e a amostra sem intervalo de espera, a primeira apresentou uma porcentagem de recuperação superior. Este mesmo resultado pode ser observado com a amostra de casca verde que também apresentou porcentagem de recuperação maior após 3 horas de fortificação. Entretanto, estes valores obtidos não foram significativos estatisticamente.

**Figura 07:** Taxas de recuperação da polpa e casca de banana verde aguardando e não aguardando intervalo de 3 horas após fortificação.



Fonte: Autoria própria (2021).

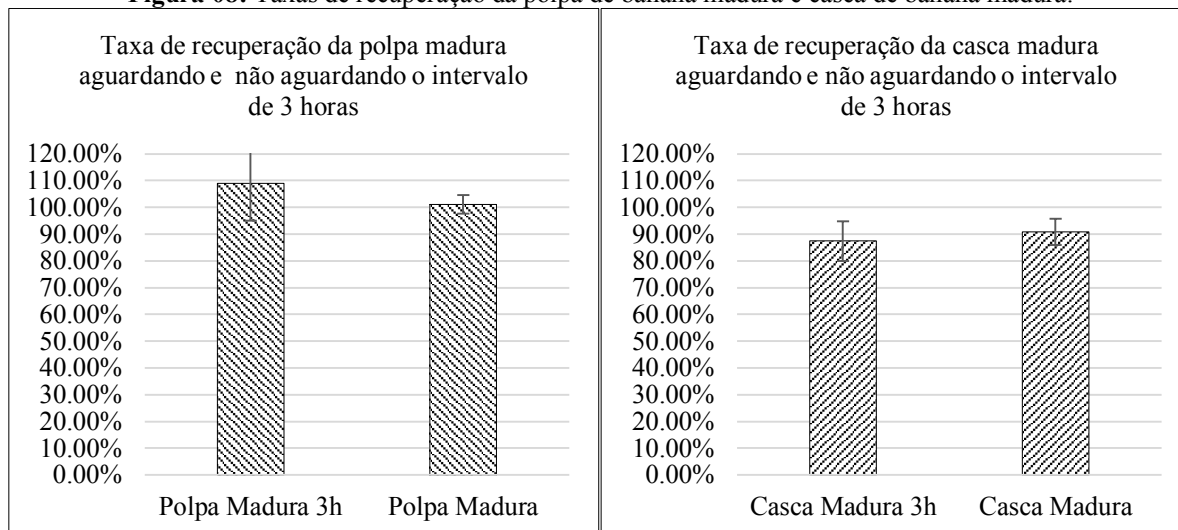
Ao analisarmos a fruta madura, os resultados encontrados para polpa madura também foram maiores com tempo de espera de 3 horas. Já para a casca madura foram inversos, ou seja, na casca madura houve uma maior recuperação do Carbaril extraído logo após fortificação (Figura 08). Esse fato poderia ser explicado com o efeito matriz, indicando que os componentes da matriz (por ser madura e degradar) podem ter interferência no processo de extração, levando a taxas de recuperação maiores.

É notável que durante seu processo de amadurecimento as frutas realizam etapas de degradação de pigmentos presentes em sua composição, resultando em mudanças de coloração (CHITARRA; CHITARRA, 1990).

Estes componentes presentes na matriz podem ser erroneamente identificados na cromatografia como sendo o analito de interesse na pesquisa, este erro na identificação por fim acaba gerando um falso positivo (PINHO et al., 2009). Esse fenômeno é conhecido como efeito

de matriz, o que pode ser usado para explicar a alta taxa de recuperação na casca madura com menor intervalo de tempo. Em trabalhos posteriores, sugere-se um estudo mais complexo sobre tal fenômeno em relação ao estágio de maturação da banana

**Figura 08:** Taxas de recuperação da polpa de banana madura e casca de banana madura.

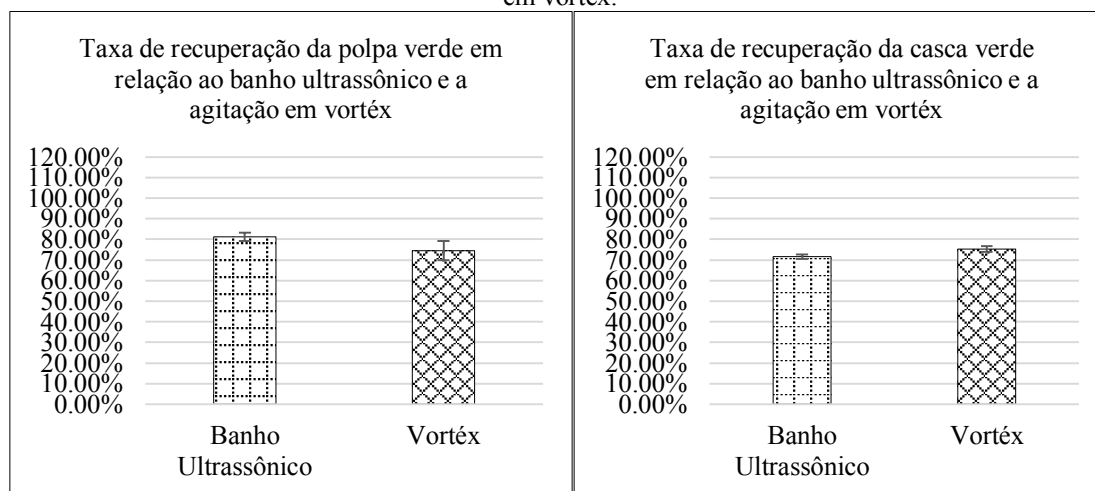


Fonte: Autoria própria (2021).

Quando se analisa o comportamento das amostras quanto a agitação em vórtex e banho ultrassônico, é possível perceber que as partes individuais da fruta verde se comportaram de maneiras distintas. Quando comparadas entre si independentemente da aplicação do tempo de espera ou não para a fortificação, a polpa verde em banho apresenta uma recuperação mais elevada em relação ao vórtex. O contrário ocorre com a casca verde que apresentou melhores valores de recuperação no vórtex, sendo inferior ao banho ultrassônico.

A Figura 09 apresenta o comportamento das amostras de polpa verde em relação a agitação com vórtex e o banho ultrassônico ao qual cada amostra foi submetida.

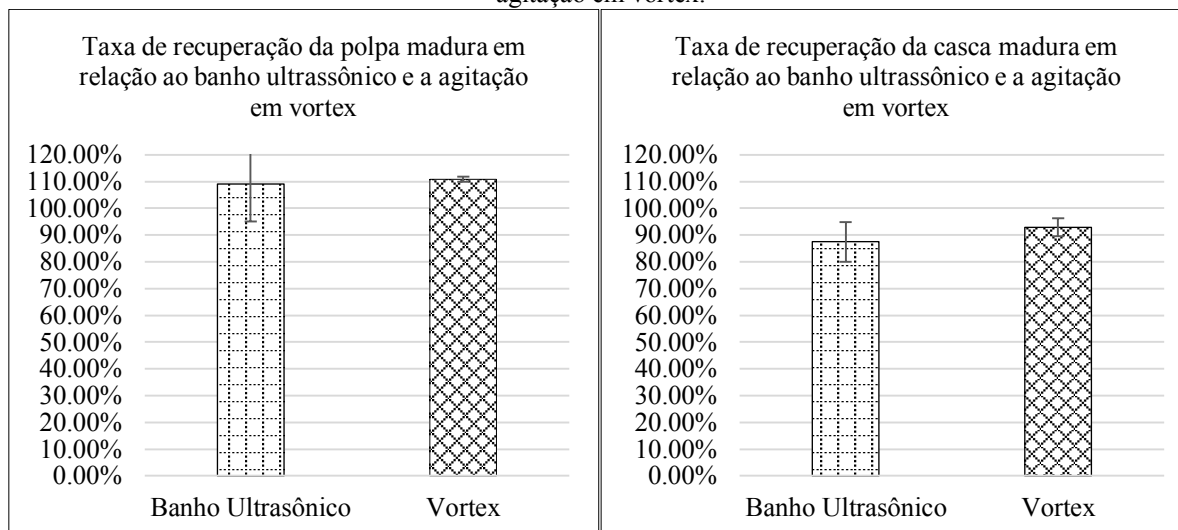
**Figura 09:** Taxa de recuperação da polpa e casca verde de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vórtex.



Fonte: Autoria própria (2021).

Quando se compara polpa e casca maduras (Figura 10) é possível perceber que não há uma diferença significativa entre os métodos utilizados para as amostras, em contrapartida, o método de banho ultrassônico é mais ágil, pois nele são preparadas um número superior de amostras em um curto intervalo de tempo.

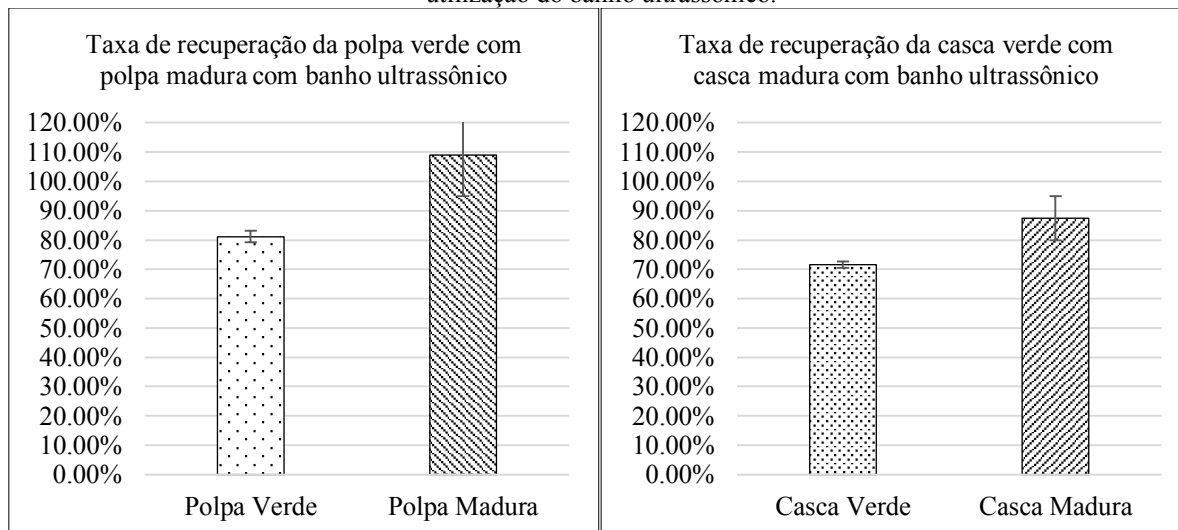
**Figura 10:** Taxa de recuperação da polpa madura e casca madura de banana em relação ao banho ultrassônico e agitação em vórtex.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 11 apresenta a taxa de recuperação da polpa verde e madura, além da taxa de recuperação da casca madura e verde em relação a utilização do banho ultrassônico.

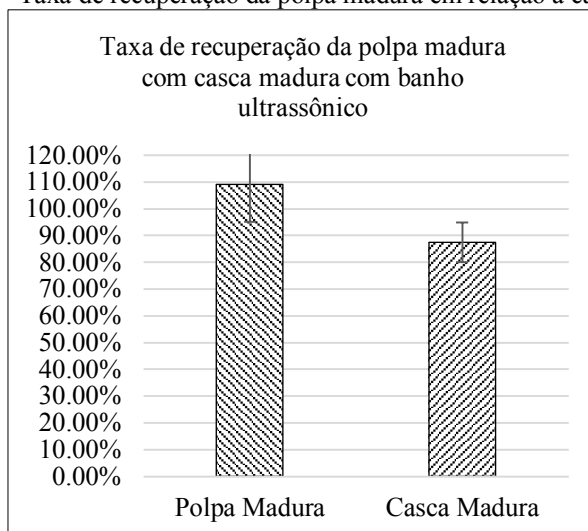
**Figura 11:** Taxa de recuperação da polpa verde e polpa madura e de casca madura com casca verde em relação a utilização do banho ultrassônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme demonstrado na Figura 12, existe uma taxa de recuperação muito maior na polpa da fruta, independentemente de seu estado de desenvolvimento (verde e/ou madura), entretanto este nível é mais elevado na fruta madura, comparando as partes maduras da banana (Figura 13).

**Figura 12** - Taxa de recuperação da polpa madura em relação a casca madura.



**Fonte:** Autoria própria (2021).

Conforme pode ser observado nas Figuras, as porcentagens de recuperação obtidas com a utilização da técnica ESL/PBT que foi aplicada visando a determinação de Carbaril em matrizes de banana (casca e polpa), ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pelo órgão fiscalizado no Brasil, a ANVISA e pelo Guia SANTE 11813/2017, os quais estabelecem que porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120% são aceitáveis quando se realiza a extração de agrotóxicos em amostras de interesse. Resultados semelhantes foram encontrados por Nunes e colaboradores (2017) que ao empregarem a técnica de extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura (ESL-PBT) em amostras de abacaxi, detectaram porcentagens de recuperação dentro do nível aceito para validação da técnica, de 70 a 120% no analito de interesse na amostra.

Trabalhos semelhantes utilizando amostras de banana como matriz foram desenvolvidos por outros autores, como Cardoso e colaboradores (2018), que verificaram a aplicabilidade do método ESL-PBT em amostras de banana, no qual diferente da metodologia aplicada neste trabalho, foram utilizadas amostras inteiras da fruta para sua pesquisa.

No que se refere aos procedimentos de homogeneização (vórtex e banho ultrassônico) do sistema para verificação da taxa de recuperação de agrotóxico em alimentos, mas especificamente em frutas, os resultados não diferem entre si, conforme pode ser observado nos resultados apresentados. Resultados semelhantes foram encontrados por Soares (2011) que visando validar a técnica de ESL-PBT avaliou 4 tipos de agitações de amostras possíveis, a mesa agitadora, o vórtex, o banho ultrassônico e o agitador. Embora o banho ultrassônico seja mais demorado, várias amostras são agitadas em conjunto, enquanto no vórtex, procede-se a agitação de uma única amostra por vez. Desta forma a partir desses resultados, é possível



verificar que a ESL-PBT é válida para processos envolvendo análises de resíduos de agrotóxicos em casca e polpa de banana.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse estudo teve como principal objetivo avaliar a aplicabilidade da ESL-PBT para extração de carbaril em casca e polpa da banana, considerando seus diferentes estágios de maturação, tempo de extração após fortificação e método de agitação das amostras. Como resultado verificou-se que as partes individuais analisadas da banana (polpa e casca) independentemente do método realizado (fortificação e agitação), e do seu estado de maturação (verde e madura) não se diferem por seus valores estatísticos, em relação aos teores de recuperação do Carbaril.

No que se refere ao tempo de fortificação não há a necessidade de se empregar o intervalo de 3 horas, o que torna a ESL-PBT mais rápida. Em se tratando dos métodos para homogeneização dos sistemas, em todos os ensaios realizados, a agitação em vórtex ou em banho ultrassônico, não apresentaram diferenças entre si, no entanto devido à agilidade no preparo de amostras, e em função da frequência analítica recomenda-se o banho ultrassônico.

As porcentagens de recuperação obtidas com a utilização da técnica ESL-PBT que foi aplicada visando a determinação de Carbaril em banana (casca e polpa), ficaram com porcentagens dentro dos parâmetros aceitos pelo órgão fiscalizador no Brasil, que estabelece porcentagens de recuperações na faixa de 70 a 120% (BRASIL, 2013).

A ANVISA realiza seus testes com toda fruta triturada (casca e polpa), e nesse trabalho verificou-se que não há diferença entre análise da casca e da polpa individualmente. Portanto, para ESL-PBT em banana, pode-se trabalhar tanto com a fruta inteira como, com as partes individuais da fruta.

## REFERÊNCIAS

ACD / ChemSketch, versão 2019.1.2, **Advanced Chemistry Development, Inc.**, Toronto, ON, Canadá, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com), 2019.

AGROLINK. **Traça da banana.** 2019a.. Disponível em: <[https://www.agrolink.com.br/problemas/traca-da-banana\\_433.html](https://www.agrolink.com.br/problemas/traca-da-banana_433.html)>. Acesso em: 12 de set. 2020.

AGROLINK. **Bula Sevin 850 WP.** 2019b. Disponível em: <[https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sevin-850-wp\\_7626.html](https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/sevin-850-wp_7626.html)>. Acesso em: 23 de set. 2020.

ALVES, M. C. Teste t de Student. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. **Seção Técnica de Informática**. Piracicaba, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia do Carbaril**. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>>. Acesso em: 20 de set. 2020.

CARDOSO, A. T.; GOULART, S. M.; GOULART, A. C. Aplicabilidade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura na análise de carbaril em banana. In: SEMANA DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2018, Itumbiara. **Anais [...]**. Itumbiara: Instituto Federal de Goiás - Campus Itumbiara, 2018. Disponível em: <<http://eventos.ifg.edu.br/secitecitumbiara/wp-content/uploads/sites/9/2019/05/IC-02-APLICABILIDADE-DA-EXTRAÇÃO-SÓLIDO-LÍQUIDO-COM-PARTIÇÃO-À-BAIXA-TEMPERATURA-NA-ANÁLISE.pdf>>. Acesso em: 21 de nov. 2019.

CARDOSO, A. T.; RODRIGUES, R. P.; GOULART, S. M.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, A. C.; OLIVEIRA, M. A. C. Seletividade da extração sólido-líquido com partição à baixa temperatura na análise de carbaril em banana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. **Anais [...]**. Gramado: Associação Brasileira de Química, 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/4/11829-14120.html>>. Acesso em: 09 de nov. 2019.

CHIARELLO, M. **Determinação de resíduos de pesticidas em alimentos por cromatografia a líquido acoplada a analisadores de espectrometria de massas**. 2018. Dissertação (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/4579/Tese%20Marilda%20Chiarello.pdf?sequence=6&isAllowed=y>>. Acesso em: 07 nov. 2019.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. 293 p.

COBUS, D.; PRADO, G. G. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando banho ultrassônico**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa. Disponível em: <[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12166/1/PG\\_COENQ\\_2018\\_2\\_02.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12166/1/PG_COENQ_2018_2_02.pdf)>. Acesso em 08 nov. 2019.

*EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA*. **Produção Agrícola Municipal, 2017**. 2018. Disponível em: <[http://www.cnpmf.embrapa.br/Base\\_de\\_Dados/index\\_pdf/dados/brasil/banana/b1\\_banana.pdf](http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/banana/b1_banana.pdf)>. Acesso em: 20 de set. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**. Safety SANTE n. 11945, 21-22 de novembro de 2017. Disponível em: <[https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf)>. Acesso em: 23 de set. 2020.

GOULART, S. M.; ALVES, R. D.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H.; ASSIS, T. C.; QUEIROZ, M. E. L. Optimization and validation of liquid-liquid extraction with low temperature partitioning for determination of carbamates in water, **Analytica Chimica Acta**, v. 671, p. 41-47, 2010.

LIMA, M. B.; SILVA, S. O. e; FERREIRA, C. F. (ed.). **Banana: O produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003, 182 p. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).

LOPES, C. A. É possível produzir alimentos para o Brasil sem agrotóxicos?. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 69, n. 4, pág. 52-55, 2017. Disponível em: <[http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0009-67252017000400016&lng=en&nrm=iso](http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252017000400016&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 08 de nov. 2019.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde debate**, Rio de Janeiro, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018. Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-11042018000200518&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-11042018000200518&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em 22 set. 2020.

MELLO, F. A.; FAGIANI, M. A. B.; SILVA, R. C. R. E; NAI, G. A. Agrotóxicos: impactos ao meio ambiente e à saúde humana. **Colloquium Vitae**, v. 11, n. 2, p. 37-44, 2019. Disponível em: <<https://revistas.unoeste.br/index.php/cv/article/view/2285/2787>>. Acesso em 08 de nov. 2020.

MORENO, N. B. C.; SILVA, A. A.; SILVA, D. F. Análise de variáveis meteorológicas para indicação de áreas agrícolas aptas para banana e caju no Estado do Ceará. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 01-15, 2016. Disponível em: <<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/232837>>. Acesso em: 26 set. 2019.

NEVES, P. D. M.; MENDONÇA, M. R. Distribuição espacial dos casos de intoxicação por agrotóxicos agrícolas em diferentes monocultivos no estado de Goiás (2005-2015). **Ateliê Geográfico**, Goiânia, v. 12, n. 2, p. 269-297, 2018. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/ateliê/article/view/55908/26578>>. Acesso em: 08 de nov. 2019.

NUNES, R. C. N.; RODRIGUES, R. P.; CARDOSO, A. T.; SANTOS, J. P. V.; GOULART, A. C.; GOULART, S. M. Avaliação da eficiência do método ESL-PBT na determinação de carbaril em abacaxi pérola (*ananas comosus*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. **Anais [...]**. Gramado: Associação Brasileira de Química, 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/4/11940-20923.html>>. Acesso em 22 de set. 2019.

OLIVEIRA, K. C. **Desenvolvimento e validação de método multiresíduos de carbamatos em pimentão**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/24218>>. Acesso em: 07 de nov. 2020.

PERES, T. B.; PAPINI, S.; MARCHETTI, M.; NAKAGAWA, L. E.; MARCONDES, M. A.; ANDRÉA, M. M.; LUCHINI, L. C. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes. **Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo, v. 69, n. 4, p. 87-94, 2002. Disponível em: <[http://www.biologico.sp.gov.br/uploads/docs/arq/V69\\_4/peres.pdf](http://www.biologico.sp.gov.br/uploads/docs/arq/V69_4/peres.pdf)>. Acesso em: 22 de set. 2020.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 987-995, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000400030](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000400030)>. Acesso em: 25 de set. 2020.

RANIERI, L. M.; DELANI, T. C. de O. Banana verde (*Musa spp*): obtenção da biomassa e ações fisiológicas do amido resistente. **Revista UNINGÁ Review**, v. 20, n. 3, 2018.

RODRIGUES, R. P.; FARIAS, W. R.; GOULART, S. M.; GOULART, A. C.; SANTOS, J. P. V.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização da extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de carbofurano em *cucurbita pepo* L (“abobrinha”) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v. 41, n. 2, p. 213-218, 2018. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422018000200213&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422018000200213&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 15 de out. 2020.

SERRAGLIO, H. Z.; GOMES, D. A responsabilidade civil decorrente do uso e da produção de agrotóxicos no Brasil. **Revista Direito Ambiental e sociedade**, v. 7, n. 2, p. 305-325, 2017. Disponível em: <<http://www.uces.br/etc/revistas/index.php/direitoambiental/article/view/4408>>. Acesso em: 10 de nov. 2019.

SILVA, G. Banana contra a fome! **Revista Partes**, ano II, n. 30, 2003

SOARES, C. E. S. **Extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura e seu emprego na análises multirresíduos de agrotóxicos em uva e derivados**, 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2101/texto%20completo.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 23 set. 2020.

SOUSA, D. I. T. **Validação de Método Analítico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) de um Medicamento de associação dupla (20mg + 40mg)**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2018. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/303759484.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2020.

# CAPÍTULO 33

## UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO ADSORVENTES DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

DOI: 10.47402/ed.ep.c202160233966

[Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti](#), Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

[Antônio Demóstenes de Sobral](#), Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

[Chesque Cavassano Galvão](#), Doutorando em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco

[Iasmin Tenório Santiago](#), Engenheira Química, Faculdade Maurício de Nassau

[José Alexandre de Araújo](#), Químico Industrial, Universidade Federal de Pernambuco

[Mariângela Inácio Marques](#), Química Industrial, Universidade Federal de Pernambuco

[Alexandre Augusto Santos de Melo](#), Engenheiro Químico, Universidade Federal de Pernambuco

[Maria Jaciara Fernandes de Melo Silva](#), Engenheira Química, Universidade Federal de Pernambuco

### RESUMO

O principal escopo deste trabalho é estudar a eficiência adsorptiva de argilas organofílicas para a remoção de corantes têxteis, encontrados em larga escala na composição média de efluentes da Indústria Têxtil. Argilas organofílicas são materiais derivados de argilominerais. Elas são produzidas pela inserção de cátions orgânicos, normalmente cátions amônio quaternário  $R_1R_2N^+R_3R_4$ , que substituem os cátions originais, normalmente  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , encerrando em um material com afinidade a compostos orgânicos, podendo ser utilizada como adsorvente de corantes têxteis, derivados de petróleo, agrotóxicos, herbicidas, medicamentos, entre outros. É de conhecimento público que as Indústrias Têxteis, apesar do seu importante papel social, como propulsor econômico e grande gerador de empregos, contribuem com grandes volumes de efluentes, e consomem grandes volumes de água. E que estes efluentes, muitas vezes, não são tratados de forma eficiente nas estações de tratamento das próprias indústrias, eliminando em corpos hídricos corantes, dispersantes, detergentes, gomas, entre outros. Em contrapartida, os processos adsorptivos podem ser utilizados como importantes aliados aos tratamentos convencionais, removendo os compostos remanescentes presentes no efluente tratado, mesmo em baixas concentrações. Trata-se de um processo de baixo custo, com relativa facilidade operacional. Além disto, após a transferência entre as fases, onde os compostos se concentraram em uma matriz sólida, os componentes, e o próprio adsorvente, podem ser reutilizados. Neste estudo, especificamente, será abordada uma pesquisa de adsorção de corantes têxteis em argilas organofílicas. Será discutido o processo de modificação estrutural do argilomineral, tornando-o organofílico, e algumas das principais técnicas de caracterização destes materiais; será detalhada a evolução cinética e de equilíbrio de processos adsorptivos, e toda a fundamentação oriunda da termodinâmica química; serão discutidos os principais resultados de uma pesquisa envolvendo a adsorção do corante Nylosan Azul Brilhante (NAB) em argila organofílica proveniente da argila Chocolate (PB), encerrando em uma capacidade máxima adsorptiva  $35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; e finalmente, serão debatidas diversas aplicações, nas mais variadas matrizes, através de uma pesquisa com a literatura técnica atual. **PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Argilas Organofílicas, Corantes, Efluentes, Indústria Têxtil



## INTRODUÇÃO

As Indústrias Têxteis ocupam um cenário global muito importante, devido às suas contribuições para as necessidades humanas básicas, e economia mundial. Entretanto, estas indústrias são grandes consumidores de água e corantes, além de outros produtos químicos deletérios (Dasgupta *et al.*, 2015). Mais de 100.000 tipos de corantes comerciais já foram reportados como sendo utilizados em Indústrias Têxteis (Wang *et al.*, 2017). E que, os processos de estamparia e tingimento, pela demanda de mercado, requerem o uso de grandes quantidades de corantes orgânicos. Entretanto, como a eficiência de tingimento é baixa, o efluente gerado pode conter uma concentração elevada destes compostos. Conseqüentemente, a poluição da água causada por corantes aumentou bastante nas últimas décadas (Adeyemo *et al.*, 2017; Middea *et al.*, 2017).

A maioria dos corantes orgânicos contém compostos tóxicos e/ou carcinogênicos, que podem levar a conseqüências nocivas ao meio ambiente, e muitas vezes são lançados com águas residuais em corpos hídricos, contaminando a biota aquática exposta e todo o ecossistema natural, encerrando em danos muitas vezes irreversíveis. Além disso, eles são altamente estáveis e solúveis em água, e muitos são difíceis de serem degradados, por conter estruturas moleculares aromáticas complexas, como as ligações azo ( $R_1-N=N-R_2$ ) (Luo *et al.*, 2015; Sham e Shannon, 2018). Por essas razões, a água residuária contendo corante é considerada uma das principais fontes de poluição da água, sendo a sua descontaminação uma etapa crucial antes do seu lançamento, e um desafio para a segurança ambiental (Ali, 2010; Ngulube *et al.*, 2017).

As tecnologias de tratamento de efluentes se renovam incessantemente em busca de processos mais eficientes, flexíveis, menos onerosos e que utilizam materiais naturais (quando possível) (Huang *et al.*, 2017). Há diversos tipos de processos disponíveis para a remoção de corantes de águas residuais, como coagulação/floculação, biodegradação, oxidação química, adsorção, entre outros. Dentre estes, os processos adsorptivos se destacam pelo baixo custo, facilidade operacional e eficiência (Brito *et al.*, 2018). E que, entre os diversos tipos de materiais adsorventes que podem ser utilizados, como biomassas pirolisadas, carvões ativados, entre outros, as argilas se destacam pela disponibilidade abundante, baixo custo e possibilidade de modificação estrutural, passando de hidrofílica para organofílica (Pandey, 2017).

Diante do exposto, este artigo terá como objetivo geral o estudo da remoção de corantes orgânicos em argilas organofílicas por adsorção. E como escopos específicos destacam-se o



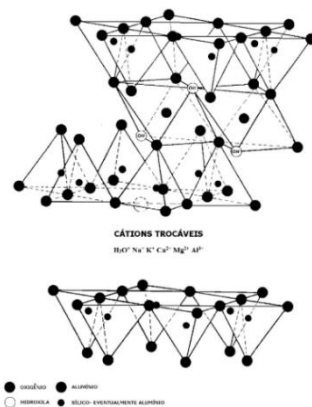
estudo detalhado da modificação estrutural do argilomineral, o aprofundamento sobre a teoria dos processos adsorptivos, e um estudo comparativo entre algumas pesquisas.

## REFERENCIAL TEÓRICO

### Argila *in natura* e organofílica

Os argilominerais são materiais terrosos contendo silicatos hidratados que possuem em sua estrutura camadas contínuas de tetraedros de silício, alumínio e oxigênio, e folhas octaédricas de alumínio, oxigênio e hidroxilas. Assim, um argilomineral com camada 1:1 contém uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, ligadas por interações de hidrogênio; e um argilomineral com camada 2:1 contém duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, ligadas por cátions trocáveis. Neste tipo de estrutura, há uma região, denominada região intercamadas, dotada de diversos cátions, que neutralizam as interações eletrostáticas, e conferem estabilidade ao material, conforme ilustra a Figura 1 (Souza Santos, 1992; Cavalcanti *et al.*, 2010).

**Figura 1:** estrutura dos argilominerais 2:1



**Fonte:** Grim (1968); Cavalcanti *et al.* (2010)

As argilas naturais podem ser combinadas ou modificadas para aumentar sua eficiência na capacidade de adsorção de poluentes orgânicos ou para gerar diversos materiais e propriedades diferentes (Kausar *et al.*, 2018). Elas apresentam elevada área superficial, e a modificação estrutural, pela substituição dos policátions por cátions orgânicos, confere ao novo material maior distância entre as intercamadas e propriedades organofílicas. As argilas Montmorilonitas, por exemplo, apresentam uma estrutura do tipo 2:1, e são amplamente utilizadas em pesquisas de novos materiais, com aplicações hidrofílicas e/ou organofílicas (Ma *et al.*, 2018; Ghadiri *et al.*, 2015). A organofilização, que transforma o argilomineral em um material hidrofóbico, comumente é através da substituição iônica dos policátions pelo cátion amônio quaternário, como o cetiltrimetilamônio  $[C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3]$ , cetiltriethylamônio

[C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], dicetildimetilamônio [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], entre outros (Ren *et al.*, 2018; Taguchi *et al.*, 2018).

Entre algumas das técnicas clássicas de caracterização de materiais, há quatro que serão resumidas para argilas, neste trabalho. A primeira é a capacidade de troca de cátions (CTC), que nada mais é do que a soma dos cátions trocáveis, da região intercamadas, normalmente em unidades de cmol·100g<sup>-1</sup> de material. A análise da CTC é realizada por técnicas analíticas de extração e volumetria. A segunda técnica é o pH no ponto de carga zero do material (pH<sub>pcz</sub>). Trata-se de uma técnica que determina o pH neutro da superfície de um material adsorvente, através da curva ΔpH *versus* pH<sub>inicial</sub>. É que, quando o pH da solução é inferior ao pH<sub>pcz</sub>, a superfície do material estará dotada de cátions hidrônio, favorecendo uma atração eletrostática com corantes aniônicos. Já quando o pH da solução é superior ao pH<sub>pcz</sub>, a superfície do material estará repleta de ânions hidroxila, favorecendo uma atração eletrostática com corantes catiônicos. A terceira é a análise superficial e porosimétrica do material, habitualmente denominada análise de BET, em menção à isoterma de Brunauer, Emmett e Teller, em que o material é submetido à adsorção e dessorção de nitrogênio, encerrando em uma técnica capaz de quantificar a área superficial específica do material (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), o volume de poro (cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) e diâmetro de poro (Å ou nm), além de detalhar a distribuição média de poros e outros parâmetros, com outras isotermas. A quarta técnica de caracterização é a difração de raios-x (DRX), que pode ilustrar a natureza cristalina dos argilominerais, como a presença de ferro e quartzo, por exemplo, e pode ser utilizada para quantificar a distância entre os espaçamentos interlamelares (d<sub>001</sub>, em nanômetros), através do uso da tabela κ<sub>α</sub>-Cu *versus* a angulação observada (2θ), sendo d<sub>001</sub> (nm) = f(κ<sub>α</sub>-Cu, 2θ). Para mais detalhes sobre as técnicas de caracterização de materiais, seja para estas descritas, ou outras, sugere-se o estudo em livros e/ou artigos de Ciências de Materiais e Análise Instrumental (Callister, 2002; Holler *et al.*, 2009; Silverstein *et al.*, 2006).

### Fundamentos sobre processos adsortivos

A adsorção é uma operação de separação entre fases, em que, um (ou mais) componente presente em uma fase fluida, denominado adsorvato, migrará espontaneamente à superfície de um material sólido, denominado adsorvente. Esta migração poderá ocorrer por diversos mecanismos físico-químicos, como por atração eletrostática, ligações intermoleculares de hidrogênio, associações favoráveis de ligações *sigma* ou *pi*, entre outras.

Adsorção pode ser classificada como quimissorção ou fisissorção, a depender da natureza e intensidade das forças de ligação existentes na superfície. Na adsorção física, ou

fisissorção, as forças são relativamente fracas, envolvendo interações de Van der Waals (do tipo dipolo-induzido) que são eventualmente suplementadas por contribuições eletrostáticas de gradientes de dipolos ou quadrupolos. Na fisissorção a variação de entalpia encerra entre 10-40 kJ·mol<sup>-1</sup>, podendo ocorrer em multicamadas (diversas moléculas de adsorvato buscando o mesmo sítio do adsorvente, como um empilhamento), com reversibilidade, ou seja, quando o adsorvato migra da fase sólida e volta à fase fluida, processo de dessorção. Sendo este processo favorecido pelo aumento da temperatura. Na quimissorção ocorre um processo químico na superfície do material adsorvente, com grande especificidade. Sendo a variação de entalpia entre 40-240 kJ·mol<sup>-1</sup>, ocorrendo em monocamada, sem reversibilidade, com favorecimento ao processo adsorvativo (químico neste caso) quando do aumento da temperatura.

A evolução de um processo adsorvativo ocorre quando moléculas de uma espécie *i* migram espontaneamente de uma fase fluida (*f*) para a superfície de um material adsorvente, fase sólida (*s*), conforme ilustra a Equação 1.

$$-dn_i^f = +dn_i^s \quad (1)$$

Sendo  $n_i$  o número de mols da espécie *i* que migrou de uma fase para outra. Considerando que em meio fluido o volume é constante (*V*, L), e que em meio sólido a massa do adsorvente também será (*m*, g), e que os dois lados da Equação 1 podem ser multiplicados pela massa molar do adsorvato (mg·mol<sup>-1</sup>), a referida equação poderá ser reescrita em função da concentração em meio fluido ( $C_i$ , mg·L<sup>-1</sup>) e da concentração em fase sólida, ou capacidade adsorvativa ( $q_i$ , mg·g<sup>-1</sup>).

$$V \int_{C_0}^{C_i} -dC_i = m \int_{q_i=0}^{q_i} dq_i$$

$$q_i = (C_0 - C_i) \frac{V}{m} \quad (2)$$

Sendo a Equação 2 utilizada para calcular a capacidade adsorvativa do material em função do tempo, onde a concentração em meio fluido diminuirá e a capacidade adsorvativa aumentará, até um estado de equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção, quando  $dq_i/dt = 0$

O desenvolvimento cinético de um processo adsorvativo sugere que a taxa global de adsorção seja representada pela diferença entre as taxas de adsorção e dessorção, representadas pela Equação 3.

$$\frac{dq_i}{dt} = k_{ads} a_i (1 - \theta_i) - k_d \theta_i \quad (3)$$

Sendo  $k_{ads}$  a constante cinética de adsorção,  $k_d$  a constante cinética de dessorção,  $\theta_i$  a fração de sítios ocupados ( $\theta_i = q_i/q_i^{sat}$ ),  $q_i^{sat}$  a máxima capacidade adsortiva do material (na saturação,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $a_i$  a atividade química do componente  $i$ . Em se tratando de operações com concentrações de adsorvato diluídas, onde o coeficiente de atividade (ou de fugacidade, para adsorção em sistemas gás-sólido) será próximo à unidade ( $\phi_i \cong \gamma_i \cong 1,0$ ), a atividade química poderá ser reescrita como uma concentração (ou pressão parcial) em meio fluido, conforme apresenta a Equação 4.

$$\frac{dq_i}{dt} = k_{ads}C_i(1 - \theta_i) - k_d\theta_i \quad (4)$$

Partindo da Equação 4, há duas abordagens que devem ser realizadas. A primeira é o estudo cinético adsortivo, que considerará o aumento da capacidade adsortiva como uma função do tempo, até um estado de equilíbrio, quando  $q_i = q_{eq}$ ,  $dq_i/dt = 0$ . Este modelo proposto é denominado modelo cinético adsortivo de Lagergren, descrito pela Equação 5 (Liu e Shen, 2008).

$$\frac{dq_i}{dt} = k_1(q_{eq} - q_i) + k_2(q_{eq} - q_i)^2 \quad (5)$$

$$k_1 = \sqrt{k_{ads}^2 \left(C_0 - q_i^{sat} \frac{m}{v}\right)^2 + 2K_{ads}k_d \left(C_0 + q_i^{sat} \frac{m}{v}\right) + k_d^2} \quad (6)$$

$$k_2 = k_{ads} \frac{m}{v} \quad (7)$$

Sendo  $k_1$  e  $k_2$  as constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e pseudo segunda-ordem ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Quando  $k_1 \gg k_2$ , sugere-se uma cinética de primeira-ordem, representada pela Equação 8, e quando  $k_2 \gg k_1$ , sugere-se uma cinética de segunda-ordem, representada pela Equação 9, e nos casos intermediários,  $1 < n < 2$ , sugere-se uma cinética empírica de ordem- $n$ , representada pela Equação 10.

$$\frac{dq_i}{dt} = k_1(q_{eq} - q_i) \quad (8)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = k_2(q_{eq} - q_i)^2 \quad (9)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = k_n(q_{eq} - q_i)^n \quad (10)$$

A solução analítica das Equações 8, 9 e 10, fazendo a mudança de variável  $q_{eq} - q_i = u$ ,  $du/dq_i = -1$ , e aplicando a condição inicial de adsorvente limpo ( $q_i = 0$ ,  $t = 0$ ), será descrita, respectivamente, pelas Equações 11, 12 e 13.

$$q_i = q_{eq}(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (11)$$

$$q_i = \frac{q_{eq} t}{\frac{1}{q_{eq} k_2} + t} \quad (12)$$

$$q_i = q_{eq} - \left[ (n-1)k_n t + q_{eq}^{(-n+1)} \right]^{1/(-n+1)} \quad (13)$$

Para modelar os dados experimentais em função das equações obtidas, é aconselhável a utilização de softwares de matemática (como o *origin*, por exemplo, ou outros) que apresentem em seu banco de dados equações do tipo,  $y = a[1 - \exp^{(bx)}]$  ou  $y = ax/(b+x)$ , que se correlacionam com as Equações 11 e 12. Muitos destes programas ainda permitem a criação de novas equações, possibilitando, portanto, a correlação com a Equação 13.

Para o desenvolvimento das isotermas de equilíbrio, partindo da Equação 4, quando a taxa global adsorptiva é macroscopicamente nula,  $dq_i/dt = 0$ , tem-se:

$$k_{ads} C_i (1 - \theta_i) = k_d \theta_i$$

$$\frac{k_{ads}}{k_d} = K_L = \frac{\theta_i}{C_i (1 - \theta_i)}$$

$$\theta_i = \frac{K_L C_i}{1 + K_L C_i}$$

$$q_{i,eq} = \frac{q_i^{sat} K_L C_{i,eq}}{1 + K_L C_{i,eq}} \quad (14)$$

Sendo a Equação 14 descrita como isoterma de Langmuir, e que fisicamente representa uma isoterma monocamada, com adsorção única em cada sítio ativo, sem interações intermoleculares concorrentes e energia de ligação adsorvente-adsorvato constante. Onde  $C_{i,eq}$  é a concentração do adsorvato em fase fluida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $q_{i,eq}$  a concentração do adsorvato em fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante de equilíbrio de Langmuir.

Ressalta-se que a isoterma de Langmuir apresenta três regiões: a região linear, quando  $C_{i,eq} \rightarrow 0$  (concentrações baixas), e que neste caso,  $1 \gg K_L C_{i,eq}$ , encerrando na isoterma de Langmuir na região linear ( $q_{i,eq} = q_i^{sat} K_L C_{i,eq}$ ); a região não linear, representada pela própria Equação 14; e a região próxima à saturação do material, quando  $q_{i,eq} \rightarrow q_i^{sat}$ .

Outra isoterma bastante utilizada nos estudos adsorptivos é a isoterma de Freundlich, representada pela Equação 15, que apresenta um fator exponencial ( $1/n$ ) denominado fator de heterogeneidade. Nesse caso, a superfície do material adsorvente é considerada não homogênea para adsorção ainda em monocamadas. O fator de heterogeneidade normalmente é menor que

a unidade ( $1/n < 1$ ), caracterizando uma isoterma favorável com inflexão bem pronunciada. Entretanto, eventualmente, podem ocorrer imperfeições na superfície do material, ou competições paralelas, que produzem isotermas não favoráveis, com  $1/n > 1$ .

$$q_{i,eq} = K_F C_{i,eq}^{1/n} \quad (15)$$

Finalmente, uma teoria bastante eficiente para modelar dados de equilíbrio, e que consideram as particularidades das isotermas de Langmuir e Freundlich em uma mesma equação, é a isoterma Sips ou isoterma de Langmuir-Freundlich, representada pela Equação 16.

$$q_{i,eq} = \frac{q_i^{sat} K_{LF} C_{i,eq}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{i,eq}^{1/n}} \quad (16)$$

Mais uma vez, ressalta-se que há softwares de matemática contendo equações correlatas em seu banco de dados, como:  $y = abx/(1+bx)$ ,  $y = ax^b$ ,  $y = abx^c/(1+bx^c)$ , que podem ser diretamente associadas às Equações 14, 15 e 16.

Observa-se também que, muito comumente, tanto para as equações da cinética adsorptiva, quanto para as equações do equilíbrio adsorptivo, Equações 11, 12, 14, 15, pode-se linearizar as equações e determinar os parâmetros do modelo (com os coeficientes lineares e angulares das retas formadas). Porém, a linearização das equações, associadas aos dados experimentais, muitas vezes, encerram em erros potenciais. Devendo ser utilizada apenas em casos específicos, como dificuldades analíticas e metodológicas, por exemplo.

Já em sistemas multicomponentes, ou seja, com dois ou mais adsorvatos, a isoterma de Langmuir-Freundlich sofrerá uma modificação no seu denominador para o incremento dos demais componentes, conforme apresentam as Equações 17 e 18.

Nestas isotermas, há dois tipos de tratamento de dados. No primeiro, isoterma de Langmuir-Freundlich multicomponente não modificada, os parâmetros  $K_i$  e  $1/n$  são determinados inicialmente no sistema monocomponente e inseridos na Equação 17. No segundo, isoterma de Langmuir-Freundlich multicomponente estendida, os parâmetros são determinados em combinações termodinâmicas diretamente na mistura,  $K_{ij}$  e  $1/n_{ij}$ .

$$q_{i,eq} = \frac{q_i^{sat} K_i C_{i,eq}^{1/n_i}}{1 + \sum_{i=1}^{i=j} K_i C_{i,eq}^{1/n_i}} \quad (17)$$

$$q_{i,eq} = \frac{q_i^{sat} K_{ij} C_{i,eq}^{1/n_{ij}}}{1 + \sum_{i=1}^{i=j} K_{ij} C_{i,eq}^{1/n_{ij}}} \quad (18)$$



Em um processo de equilíbrio, sabe-se que a constante de equilíbrio varia de acordo com a temperatura. A variação da energia de Gibbs ( $dG^0$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), em seu estado padrão molar, em função da constante de equilíbrio, é dada pela 17. Fazendo-se os ajustes necessários, e reescrevendo a Equação 19 em função das propriedades termodinâmicas, variação da entalpia padrão molar ( $dH^0$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e variação da entropia padrão molar ( $dS^0$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), obtêm-se a Equação 20, que correlaciona a constante de equilíbrio com a temperatura.

$$dG = dG^0 + RT \ln K \quad (19)$$

$$dG^0 = -RT \ln K$$

$$d(H^0 - TS^0) = -RT \ln K$$

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (20)$$

Sendo o coeficiente angular da reta formada entre  $\ln K$  versus  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) o parâmetro  $\Delta H^0/R$  (negativo) e o coeficiente linear  $\Delta S^0/R$ . Muitas vezes, também, derivando-se a Equação 18 em respeito à temperatura, e assumindo que a variação da temperatura será muito pequena para causas modificações físico-químicas na desordem do sistema ( $\Delta S^0/R \cong \text{constante}$ ), resulta-se na Equação 21, denominada Equação de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (21)$$

Sendo através dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos que se poderá concluir se a adsorção será física ou química, e com que ordem de grandeza energética ela ocorreu. Para mais detalhes sobre processos adsorptivos, como uma referência clássica, sugere-se um estudo aprofundado de Ruthven (1984) e Ruthven (2001).

## METODOLOGIAS APLICADAS

### Modificação estrutural e formação da argila organofílica

Ao iniciar um projeto de pesquisa envolvendo adsorção em argilas organofílicas, a primeira etapa é o preparo do material *in natura*, sua caracterização, e testes iniciais de adsorção. Uma vez caracterizado o material, e observando-se que sua natureza policatiônica não adsorveu bem compostos orgânicos, como é o escopo deste trabalho, estudando adsorção de corantes em argilas organofílicas, sugere-se um planejamento experimental para a modificação estrutural da região intercamadas. Sabendo-se a CTC do material, pode-se realizar um experimento contendo o mesmo teor de sal quaternário de amônio (ou excessos controlados)

e deixar a reação ocorrer durante um tempo planejado, filtrar o material, secar e novamente caracterizar (agora o material organofílico).

Cavalcanti *et al.* (2018), utilizando-se as argilas Montmorilonitas Bofê e Chocolate, originadas da Cidade Boa Vista – PB, com capacidades de troca catiônica respectivamente 54,40 e 71,31 mmol·100g<sup>-1</sup>, utilizaram 10,88 mmol·10g<sup>-1</sup> e 14,26 mmol·10g<sup>-1</sup> de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), em um sistema agitado, com velocidade orbital 210 RPM, por 4h (30°C), obtendo-se, em seguida, duas argilas organofílicas. Estes materiais foram filtrados, secos em estufa com circulação forçada de ar (60°C) por 72 h, e destorroados em peneira de 100 mesh. Em seguida, estes materiais foram utilizados para adsorção do corante Nylosan Azul Brilhante em concentrações iniciais 100 mg·L<sup>-1</sup>.

O material *in natura*, e a argila organofílica, foram caracterizadas por análise de área superficial e aplicação da isoterma de BET (utilizando o equipamento Micromeritics 2010 ASAP model), difração de raios-x (utilizando o equipamento Rigaku Ultima Model), capacidade de troca de cátions (através da metodologia descrita em De Paula e Duarte, 1997) e pH no ponto de carga zero. Para esta última etapa, foram preparadas soluções de 50 mL de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, com pH de 2,0 a 12,0, em erlenmeyer de 250 mL, com 0,1 g de cada uma das argilas, agitados em 210 RPM, por 24 horas. Após este intervalo, o pH final nas soluções sobrenadantes foi quantificado.

Obviamente que, em outras pesquisas, a depender da sua natureza, tempo de realização disponível, recursos financeiros etc., pode haver uma maior robustez na pesquisa, encerrando em materiais mais bem detalhados e sintetizados.

### Estudo adsortivo

Nos estudos adsortivos, os pesquisadores podem realizar uma série de testes iniciais. O primeiro teste a ser pensado é na concentração inicial do corante (ou do adsorvato de uma forma geral). Uma vez que, concentrações demasiadas saturariam rapidamente o adsorvente, e/ou não estariam na faixa linear da Lei de Beer-Lambert. Já para concentrações muito pequenas, sistemas muito diluídos, há as limitações dos equipamentos analíticos. **Entretanto, é imperativo que a concentração inicial de estudo não fique muito distante em ordem de grandeza dos casos reais reportados na literatura.** Em se tratando de corante, as concentrações se correlacionam com as absorvâncias (A) das soluções, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, descrita pela Equação 22. No caso do corante Nylosan Azul Brilhante, a análise

foi realizada em um espectrofotômetro UV-vis Thermo Scientific modelo Genesys 10, no comprimento de onda 600 nm.

$$A = e_i l C_i \quad (22)$$

Sendo  $A$  a absorvância da solução (em unidades de absorvância, UA),  $l$  o comprimento do caminho óptico (cm),  $e_i$  a absorvância padrão molar do composto  $i$  ( $\text{UA} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) e  $C_i$  a concentração do analito  $i$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Ressaltando-se que a faixa linear da Lei de Beer-Lambert não deve exceder absorvância 2,0 ( $A \leq 2,0$ ).

Utilizando-se a Equação 2, deve-se obter uma relação massa/volume ideal, de forma que, mesmo que o pesquisador insira maior quantidade de adsorvente, a concentração final não mais diminuirá potencialmente, ou seja,  $(dC/dm)_V = 0$ .

Cavalcanti *et al.* (2018), conforme já mencionado anteriormente, testaram a adsorção do corante Nylosan Azul Brilhante, com concentração inicial  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , em sistemas agitados com velocidade orbital 210 RPM, durante 6 h, volume fixo de solução 100 mL e massa de adsorvente (argila *in natura* e organofílica) 0,05 g, 0,10 g, 0,20 g e 0,03 g, encerrando em relações massa/volume  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $3,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Determinada uma concentração inicial de trabalho justificável, e uma relação massa/volume ideal, pode-se proceder o teste do pH da solução inicial. E alguns pontos devem ser ressaltados. O primeiro é que a variação de pH em processos reais é oneroso e modificará o operacional da estação de tratamento de efluentes. O segundo é que muitas vezes a variação do pH provocará uma precipitação química do adsorvato, falseando o processo adsorvativo em um sistema (agora) dotado de dois efeitos (precipitação e adsorção). Portanto, muitas vezes, quando a concentração final não varia muito com a modificação do pH, é preferível trabalhar com o pH natural da solução de corante (ou de efluente, se for o caso). Ressaltando-se que, por atração eletrostática, dependendo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do material e do tipo de corante a ser removido, pode haver atração aniônica ou catiônica, conforme já estudado anteriormente.

No estudo cinético adsorvativo são realizados ensaios com concentração inicial constante, relação massa/volume constante, pH inicial da solução fixo, e são determinadas as concentrações do analito em função do tempo,  $C_i = f(\text{tempo})$ , encerrando em capacidades adsorvativas também em função do tempo,  $q_i = f(\text{tempo})$ . Cavalcanti *et al.* (2018) avaliaram o decaimento da concentração do corante Nylosan Azul Brilhante em argilas organofílicas, partindo de uma solução com concentração inicial  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , nos tempos 1, 3, 5, 10, 30, 60 minutos, sendo o volume das soluções nos experimentos 100 mL e a massa de adsorvente 0,2

g. Ressalta-se que, cada tempo foi um experimento por vez, com repetição, para não prejudicar a relação massa/volume após a filtração, e que os tempos iniciais, 1, 3 e 5 minutos são fundamentais para a elaboração dos modelos cinéticos.

Finalmente, Cavalcanti *et al.* (2018) avaliaram o equilíbrio adsorptivo partindo-se com concentrações iniciais de 20 a 100 mg·L<sup>-1</sup>, 100 mL de solução, 0,2 g de adsorvente (argilas *in natura* e organofílica), através de contato entre as fases com velocidade orbital 210 RPM durante 2 h, 30°C.

Encerrada esta etapa, pode-se testar um novo processo de equilíbrio, nas mesmas condições dos processos já realizados, variando-se a temperatura. Ou seja, em mesas agitadoras com controle de temperatura. Desta forma é possível determinar os parâmetros termodinâmicos adsorptivos utilizando-se a Equação 20,  $\ln K = f(1/T)$ .

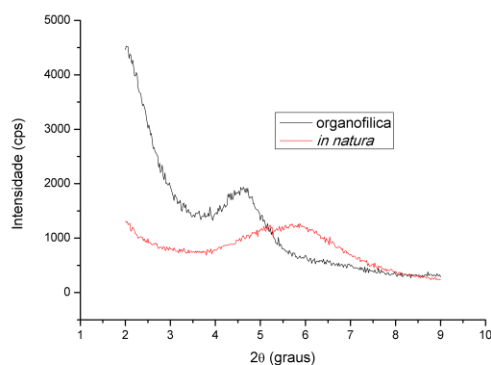
## RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Conforme já mencionado anteriormente, Cavalcanti *et al.* (2018) utilizaram as argilas Bofê e Chocolate, provenientes do Município Boa Vista – PB, para serem organofilizadas e utilizadas como adsorventes do corante Nylosan Azul Brillhante. Os resultados envolvendo a argila Bofê serão publicados na Revista Cerâmica (2021), estando o mesmo já aprovado (no prelo). Os resultados envolvendo a argila Chocolate serão apresentados e discutidos neste capítulo.

Em relação a argila Chocolate *in natura*, a capacidade de troca de cátions da mesma encerrou em 71,31 mmol·100g<sup>-1</sup>. A análise por difração de raios-x foi utilizada para calcular a distância entre as regiões intercadas. Para a argila *in natura*  $d_{001} = 1,56$  nm, e para a argila organofílica  $d_{001} = 1,96$  nm, um aumento de 25,7%. Os difratogramas de raios-x estão ilustrados na Figura 2. Ressalta-se que, quanto menor a inclinação  $2\theta$  em relação ao pico formado, maior será o espaçamento basal, segundo a tabela  $\kappa\alpha$ -Cu. O pH do ponto de carga zero das argilas *in natura* e organofílica encerraram em 6,15 e 6,22, respectivamente. Ou seja, em soluções com pH inicial abaixo do pH<sub>pcz</sub>, a superfície do material estará positivamente carregada e será predisposta à atração de corantes aniônicos, como é o caso do Nylosan Azul Brillhante (que é um corante azo-aniônico). Finalmente, a área superficial BET da argila *in natura* e da argila organofílica foram 129,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> e 6,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Apesar da diminuição da área superficial, que teoricamente dificultaria o processo adsorptivo, é comum após a inserção dos cátions quaternários de amônio o recobrimento de sítios ativos, proporcionando um material com afinidade orgânica, devido à presença dos cátions (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>.

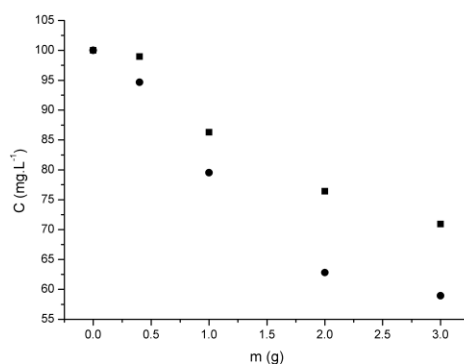
A curva analítica do corante Nylosan Azul Brilhante resultou na equação:  $A \text{ (UA)} = 0,017 C_i \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}) + 0,029$  ( $R^2 = 0,993$ ). O teste da relação massa/volume mostrou que quando  $m/V > 2,0$ ,  $(dC/dm)_V \rightarrow 0$ , não resultando em ganho potencial para o processo. Este teste pode ser visualizado na Figura 3. Entre os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, o modelo de pseudo segunda-ordem (Equações 9/12) apresentou maior coeficiente de correlação e menor resíduo, sendo este adotado para modelar a cinética adsortiva da pesquisa, conforme mostra a Figura 4. Finalmente, entre as isotermas de equilíbrio, a isoterma de Langmuir-Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, encerrando em uma capacidade máxima adsortiva de aproximadamente  $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , conforme ilustra a Figura 5.

**Figura 2:** Difratoograma de raios-x da argila Chocolate



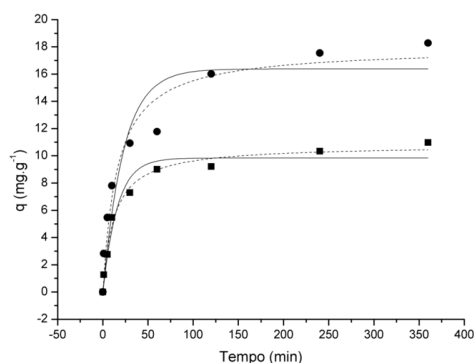
Fonte: o autor

**Figura 3:** Estudo da relação massa/volume (●) argila organofilica, (■) argila *in natura*



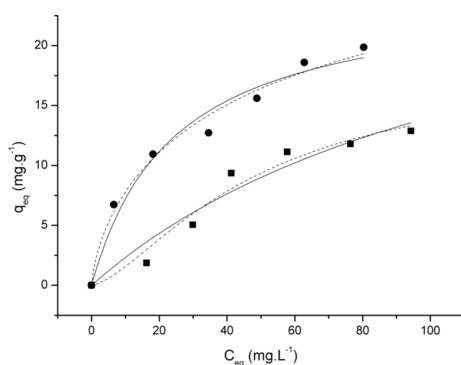
Fonte: o autor

**Figura 4:** Estudo cinético adsortivo  
 (●) argila organofílica, (■) argila *in natura*  
 linha cheia: pseudo primeira-ordem, linha tracejada: pseudo segunda-ordem



Fonte: o autor

**Figura 5:** Estudo do equilíbrio adsortivo  
 (●) argila organofílica, (■) argila *in natura*  
 linha cheia: isoterma de Langmuir, linha tracejada: isoterma de Langmuir-Freundlich



Fonte: o autor

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio estão sumarizados na Tabela 1 e os comportamentos dos modelos descritos foram apresentados nas Figuras 4 e 5. Em relação aos modelos cinéticos, o modelo de pseudo segunda-ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, enquanto no estudo de equilíbrio a isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais.

**Tabela 1:** parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo adsortivo corante NAB na argila Chocolate

Argila <i>in natura</i>		Argila Chocolate Organofílica	
<b>Cinética de pseudo primeira-ordem</b>		<b>Cinética de pseudo primeira-ordem</b>	
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,063 ± 0,012	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,063 ± 0,012
$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	9,838 ± 0,418	$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	16,382 ± 1,175
$R^2$	0,960	$R^2$	0,895
<b>Cinética de pseudo segunda-ordem</b>		<b>Cinética de pseudo segunda-ordem</b>	
$k_2$ (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,008 ± 0,001	$k_2$ (g·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	0,004 ± 0,001



$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	10,792 ± 0,309	$q_{eq}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	17,945 ± 1,002
$R^2$	0,987	$R^2$	0,955
<b>Isoterma de Langmuir</b>		<b>Isoterma de Langmuir</b>	
$q_i^{sat}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	24,729 ± 2,571	$q_i^{sat}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	31,838 ± 4,215
$K_L$	0,041 ± 0,012	$K_L$	0,008 ± 0,003
$R^2$	0,968	$R^2$	0,936
<b>Isoterma de Langmuir-Freundlich</b>		<b>Isoterma de Langmuir-Freundlich</b>	
$q_i^{sat}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	18,157 ± 2,332	$q_i^{sat}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	35,037 ± 1,789
$K_{LF}$	0,003 ± 0,001	$K_{LF}$	0,057 ± 0,014
$1/n$	1,510	$1/n$	0,698
$R^2$	0,973	$R^2$	0,984

Fonte: o autor

Finalmente, realizou-se um estudo comparativo com algumas pesquisas, com outros tipos de corantes e argilas, conforme apresenta a Tabela 2.

**Tabela 2:** estudo comparativo entre pesquisas correlatas

Tipo de argila Organofílica	Corante têxtil	Capacidade máxima adsorvativa	Referência
<i>Organo-palygorskite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial</i>	<i>Indigo Carmine e Methyl Orange</i>	120 e 70 mg·g <sup>-1</sup> , respectivamente	Middea <i>et al.</i> (2017)
Montmorilonita ácido ativada	<i>Indanthrene Blue</i>	18 mg·g <sup>-1</sup>	Chaari <i>et al.</i> (2009)
Montmorilonita tratada com brometo de tetrabutilamônio	<i>Toluidine Blue e Malachite Green</i>	33 e 39 mg·g <sup>-1</sup> , respectivamente	Plesa Chicinas <i>et al.</i> (2018)
Bentonita tratada com cloreto de hexadeciltrimetilamônio	<i>Methylene Blue</i>	127 mg·g <sup>-1</sup>	Anirudhan e Ramachandran (2015)
Montmorilonita tratada com brometo de hexadeciltrimetilamônio	<i>Nylosan Blue B113</i>	35 mg·g <sup>-1</sup>	Esta pesquisa

Fonte: diversos autores supracitados

É possível observar que as argilas modificadas conseguem capacidades adsorvativas que podem ser superiores a 10% da sua massa. Ou seja, 1 g de material pode remover quantidades superiores a 0,1 g de adsorvato. Conferindo às argilas organofílicas uma posição de destaque entre adsorventes orgânicos, podendo ser usadas como integrantes nas composições de filtros e/ou membranas de separação e purificação de misturas.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados indicaram um aumento potencial na capacidade adsorvativa da argila Chocolate, para remoção do corante NAB, após a inserção do sal quaternário de amônio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio. A caracterização do material indicou, pela difratometria de raios-

x, que o espaçamento intercamadas aumentou de 1,56 nm para 1,96 nm, confirmando uma troca catiônica eficiente. A análise da área superficial específica mostrou uma diminuição da mesma, indicando que os cátions HDTMA adentraram nas regiões intercamadas, diminuindo a disponibilidade de sítios do material, mas com afinidade orgânica para atração entre pares. O pH no ponto de carga zero da argila organofílica favoreceu a adsorção de corantes aniônicos, e entre os modelos cinéticos e de equilíbrio testados, o modelo de pseudo segunda-ordem e a isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustaram aos dados experimentais, com equilíbrio estabelecido após 120 minutos e capacidade máxima adsorptiva  $35,037 \pm 1,789 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS

ADEYEMO, Aderonke; ADEOYE, Idowu; BELLO, Olugbenga. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. **Applied Water Science**, v. 7, p. 543–568, 2017.

ALI, Hazrat. Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 213, p. 251-273, 2010.

ANIRUDHAN, Thayyath Sreenivasan; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215-225, 2015.

BRITO, Deoclecio; SILVA FILHO, Edson; FONSECA, Maria; JABER, Maguy. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(6), p. 7080-7090, 2018.

CALLISTER JR., William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2002.

CAVALCANTI, Jorge; MOTTA, Maurício; ABREU, César; BARAÚNA, Osmar, PORTELA, Lívia. *Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico*. **Cerâmica**, v. 56, 168-178, 2010.

CAVALCANTI, Jorge; SILVA, Maria; SILVA, Giovana, FONSECA, Cecília; SERAFIM, Nickolly; SOUTO MAIOR, Renata; SANTOS, Jorge. **Estudo de adsorção do corante têxtil nylosan azul brilhante em argila organofílica**. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**, nº 22, 2018, São Paulo. Anais. São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2018, p.1626-1629.

CHAARI, Islem; FEKI, Mongi; MEDHIOUB, Mounir; BOUZID, Jalel; FAKHFAKH, Emna; JAMOSSI, Fakher. Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172 (2-3), p. 1623-1628, 2009.

DASGUPTA, Jhilly; SIKDER, Jaya; CHAKRABORTY, Sudip; CURCIO, Stefano; DRIOLI, Enrico. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, 2015.

DE PAULA, José L.; DUARTE, Mariza N. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: EMBRAPA, 1997.

GHADIRI, Mali; CHRZANOWSKI, Wojciech; ROHANIZADEH, Ramin. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, v. 5, p.29467-29481, 2015.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2ª edição. Nova York, Estados Unidos: McGraw-Hill Book Company, 1968.

HOLLER, James; SKOOG, Douglas; CROUCH, Stanley. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª edição. Porto Alegre, Brasil: Bookman, 2009.

HUANG, Zhihui; LI, Yuzhen; CHEN, Wenjun; SHI, Jianhui; ZHANG, Ning; WANG, Xiaojin; LI, Zhen; GAO, Lizhen; ZHANG, Yuxin. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v.202, p. 266-276, 2017.

KAUSAR, Abida; IQBAL, Munawar; JAVED, Anum; AFTAB, Kiran; NAZLI, Zill-i-Huma; BHATTI, Haq Nawaz; NOUREN, Shazia. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

LIU, Yu; SHEN, Liang. From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. **Langmuir**, v. 24, p. 11625-11630, 2008.

LUO, Zhongxin; GAO, Manglai; YE, Yage; YANG, Senfeng. Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 807-816, 2015.

MA, Xiaomin; FAN, Yuping; DONG, Xianshu; CHEN, Ruxia; LI, Hongliang; SUN, Dong; YAO, Suling. Impact of Clay Minerals on the Dewatering of Coal Slurry: An Experimental and Molecular-Simulation Study. **Minerals**, v.8, p. 400, 2018.

MIDDEA, Antonieta; SPINELLI, Luciana; SOUZA JR., Fernando; NEUMANN, Reiner; FERNANDES, Thais; GOMES, Otavio. Preparation and characterization of an organo-palygorskite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial for removal of anionic dyes from wastewater. **Applied Clay Science**, v. 139, p. 45-53, 2017.

NGULUBE, Tholiso; GUMBO, Jabulani; MASINDI, Vhahandwele; MAITY, Arjun. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

PANDEY, Sadanand. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091-1113, 2017.

PLESA CHICINAS, Raluca; BEDELEAN, Horea; STEFAN, Razvan; MĂICĂNEANU, Andrada. Ability of a montmorillonitic clay to interact with cationic and anionic dyes in aqueous solutions. *Journal of Molecular Structure*, v. 1154, p. 187-195, 2018.

REN, Hua-Ping; TIAN, Shao-Peng; ZHU, Min; ZHAO, Yu-Zhen; LI, Ke-Xuan; MA, Qiang; DING, Si-Yi; GAO, Jian; MIAO, Zongcheng. Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 29-36, 2018.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1ª edição. Nova York, Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc., 1984.

RUTHVEN, Douglas M. **Adsorption: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 1ª edição. Nova York, Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc., 2001.

SHAM, Alison; SHANNON, Notley. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(1), p. 495-504, 2018.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2006.

SOUZA SANTOS, Pécio. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª edição. São Paulo, Brasil: Edgard Blucher, 1992.

TAGUCHI, Taiga; KOHNO, Yoshiumi; SHIBATA, Masashi; TOMITA, Yasumasa; FUKUHARA, Choji; MAEDA, Yasuhisa. An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 168-173, 2018.

WANG, Gaofeng; WANG, Shan; SUN, Zhiming; ZHENG, Shuilin; XI, Yunfei. Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye. **Applied Clay Science**, v. 148, p. 1-10, 2017.

# CAPÍTULO 34

## CÁLCULO DE MODOS ACÚSTICOS NO INTERIOR DE JÚPITER

DOI: 10.47402/ed.ep.c202161434966

[Luiz Gabriel Souza de Oliveira](#), Doutor em Geologia, Professor de Geofísica, UFES  
[Natália Valadares de Oliveira](#), Doutora em Geologia, Professora de Geologia, UFES  
[Alexandre Conceição Pasti](#), Aluno de graduação UFES

### RESUMO

O presente trabalho discute uma metodologia de estudo da estrutura interna de Júpiter por meio da técnica dos modos normais, amplamente utilizada em estudos de Sismologia Global no planeta Terra. Por meio da aproximação assintótica, modos de pressão foram determinados no interior do gigante gasoso, com padrões de deslocamento e frequências sendo calculadas para cada harmônico correspondente. Deste modo, a resposta sísmica de um modelo composicional para Júpiter foi obtida com uso do pacote computacional GYRE. Desta maneira, o estudo de modos de pressão de baixo grau e ordem angular foram conduzidos, e os resultados alcançados permitiram correlacionar seus padrões de ocorrência e comportamento com um modelo de estrutura interna de 3 camadas (H-He molecular + H-He metálico + rochas) para o interior do planeta júpiter.

**PALAVRAS-CHAVE:** Júpiter. Estrutura Interna. Modos Normais. Sismologia Global.

### INTRODUÇÃO

O planeta Júpiter é caracterizado por sua natureza líquido-gasosa, com intensa atividade convectiva e podendo ser considerado como um sistema termodinâmico adiabático. Dados obtidos pelas missões espaciais Pioneer, Voyager e Galileo permitiram tecer considerações e construir modelos físicos de seu interior, a partir da análise dos momentos de inércia gravitacionais  $J_2$ ,  $J_4$  e  $J_6$ , além de sua figura de equilíbrio e do seu período de rotação. Por outro lado, dados sobre a composição química de sua atmosfera e temperatura de sua superfície podem ser usadas como condições de contorno na modelagem de seu interior (IRWIN, 2009).

Devido a intensa atividade observada em sua atmosfera, é perfeitamente plausível assumir um interior extremamente turbulento e extremamente quente, o que pode estar vinculado ao intenso fluxo térmico e a presença de um vigoroso campo magnético. Desta forma, pode-se esperar o aparecimento das chamadas oscilações livres (ou modos normais) em escala planetária, que já foram observados, e que semelhante aos mesmos padrões de oscilação vinculados a sismos de grande magnitude na Terra, permitem construir modelos de estrutura interna deste gigante gasoso, levando em consideração a resposta teórica calculado a partir da

teoria dos modos normais, amplamente empregada em estudos de sismologia global terrestre (TONG & GARCÍA, 2015).

O espectro teórico das oscilações de longo período de Júpiter foi determinado inicialmente nos anos 1970 (VORONTSOV ET AL., 1976), sendo subsequentemente estudada em trabalhos da década de 1990 (GUDKOVA & ZHARKOV 1999). Estes estudos tiveram como objetivo introduzir soluções numéricas para o problema em questão considerando inicialmente a simetria esférica não-rotacional do planeta, sendo esta introduzida posteriormente, juntamente com seu pronunciado achatamento e rotação diferencial. Fato interessante a ser destacado é que a comprovação destas ideias veio com o evento de choque do cometa Shoemaker-Levy 9, em 1996 (TONG & GARCÍA, 2015).

Neste contexto, presente trabalho tem como objetivo principal o estudo da aplicação da teoria dos modos normais na determinação da estrutura interna de Júpiter, a partir do cálculo teórico dos modos de pressão (modos-p) utilizando o método de expansão assintótica (MOSSER, 1990) no cálculo dos autovalores/autovetores vinculados ao problema em questão.

## REFERENCIAL TEÓRICO

Os planetas gasosos diferem dos rochosos principalmente pelo tamanho e composição. Estes gigantes são constituídos basicamente por hidrogênio e hélio, estando na forma molecular em sua atmosfera extremamente turbulenta e no estado metálico devido as extremas condições de pressão e temperatura em seu interior, onde provavelmente seu núcleo pode ser composto por uma mistura de gelo e rochas. Na construção dos modelos interiores de distribuição de densidades e pressões, as seguintes condições são levadas em consideração: i) relação adiabática entre pressão e densidade e ii) equilíbrio hidrostático. Complicações posteriores podem surgir se forem introduzidos parâmetros como rotação diferencial, achatamento e mudanças de fase associadas a sua composição (COOK 1980).

Partindo da teoria da Hidrodinâmica, com base nas equações de conservação de massa, momento e energia, onde é negligenciado o efeito da viscosidade molecular, além da rotação e da presença de campos magnéticos (TONG & GARCÍA, 2015):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla : (\rho \vec{v} \vec{v}) = \rho \vec{g} - \nabla P \quad (2)$$



$$\rho T \frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \vec{F} + \epsilon \quad (3)$$

onde  $\vec{v}$  é a velocidade,  $\rho$  a densidade,  $\vec{g}$  a aceleração gravitacional,  $P$  a pressão,  $T$  a temperatura,  $S$  a entropia específica,  $\epsilon$  a taxa de geração de energia nuclear e  $\vec{F}$  a soma dos fluxos de energia convectiva e radioativa.

Para a obtenção das equações de oscilações internas, que permitem a descrição do campo de deslocamento, deve-se levar em consideração as seguintes aproximações:

- i) linearização do problema através da teoria de pequenas perturbações;
- ii) condição de adiabaticidade na descrição dos modos acústicos;
- iii) tomada da simetria esférica para o problema.

Sendo assim, os campos escalar e vetorial são separados numa parcela de equilíbrio e numa parcela perturbada, que compõe o movimento oscilatório, descrito pelo campo de deslocamento lagrangeano  $\vec{\xi}$ , conforme:

$$y = y_0 + y' \quad (4)$$

$$|y'| \ll |y_0| \quad (5)$$

com  $y = (P, \rho, T, S, \vec{u}, \vec{F}, \vec{g})$ . O estado de equilíbrio é definido por:

$$\epsilon + \nabla \cdot \vec{F}_0 = 0 \quad (6)$$

Devido à natureza harmônica do problema em questão, buscam-se soluções na forma  $\vec{\xi} \propto e^{i\omega t}$ . Assim, em termos das componentes horizontal  $\xi_h$  e radial do campo de deslocamento, é possível expressar o mesmo por (TONG & GARCÍA, 2015):

$$\vec{\xi}(r, \theta, \phi, t) = \left[ \xi_h, \xi_h(r) \frac{\partial}{\partial \theta}, \xi_h(r) \frac{\partial}{\sin \theta \partial \phi} \right] Y_l^m(\theta, \phi) e^{i\omega t} \quad (7)$$

onde  $Y_l^m$  define a função harmônica esférica generalizada (de grau  $l$  e ordem  $m$ ):

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (8)$$

sendo  $P_l^m$  a função polinomial de Legendre.

Neste contexto, as equações de oscilação são reduzidas a seguinte forma:

$$\frac{1}{\rho} \frac{dP'}{dr} + \frac{g}{\rho c^2} P' + (N^2 - \omega^2) \xi_r + \frac{d\Phi}{dr} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \xi_r) + \frac{1}{\Gamma_1} \frac{d \ln P}{dr} \xi_r + \left( \frac{1 - S_l^2}{\omega^2} \right) \frac{P'}{\rho c^2} - \frac{l(l+1)}{\omega^2 (r^2)} \Phi' = 0 \quad (10)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Phi'}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \Phi' - 4\pi G \rho \left( \frac{P'}{\rho c^2} + \frac{N^2}{g} \xi_r \right) = 0 \quad (11)$$

com  $c = \left( \frac{\Gamma_1 P}{\rho} \right)^{1/2}$  definindo a velocidade do som, em função do índice adiabático  $\Gamma_1 = \left( \frac{d \ln P}{d \ln \rho} \right)_{ad}$

, o potencial gravitacional  $\Phi$  (descrito pela equação de Poisson),  $S_l = \frac{l(l+1)c^2}{r^2}$  a frequência

de Lamb e  $N^2 = g \left( \frac{1}{\Gamma_1} \frac{d \ln P}{dr} - \frac{d \ln \rho}{dr} \right)$  a frequência de Brunt – Väisälä.

Como consequência, o problema configura-se na determinação de autovalores e autovetores sob determinadas condições de contorno específicas. Diferentemente da Heliosismologia, onde os modos de oscilação ligados a ondas de pressão (modos-p) e de gravidade (modos-g) são utilizados para investigar a estrutura interna do Sol, a sismologia aplicada em Júpiter baseia-se fortemente na investigação da relação dos modos-p (acústicos) com a sua estrutura interna. Neste contexto, o uso da teoria de aproximação assintótica funciona de maneira muito eficaz na determinação das frequências e padrões de distribuição de energia dos modos-p no interior de Júpiter (TONG & GARCÍA, 2015).

## METODOLOGIA DE CÁLCULO DOS MODOS NORMAIS EM JÚPITER

Como exposto anteriormente, resolve-se um sistema de equações diferenciais derivado das relações (9), (10) e (11), baseada na definição da variável de campo  $y$ . Portanto, para um planeta de massa  $M$  e raio  $R$ , em que se assume as relações:

$$x \equiv \frac{r}{R} \quad (12)$$

$$y_2 = l \frac{l+1}{R} \xi_h \quad (13)$$

$$y_3 = -x \frac{\Phi'}{gr} \quad (14)$$

$$y_4 = x^2 \frac{d}{dr} \left( \frac{y_3}{x} \right) \quad (15)$$

além da negligência do potencial gravitacional, pela aproximação de Cowling (GUENTHER, 1991) e o fato de apenas considera as oscilações radiais, escreve-se então o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$x \frac{dy_1}{dx} = (V_g - 2) y_1 - V_g \frac{\sigma^2 x^2}{q} y_2 \quad (16)$$

$$x \frac{dy_2}{dx} = \left[ x - \frac{q}{\sigma^2 x^2} (A - U) \right] y_1 + A y_2 \quad (17)$$

onde  $A \equiv \frac{1}{\Gamma_1} \frac{d \ln P}{d \ln r} \frac{d \ln \rho}{d \ln r}$ ,  $U \equiv \frac{4 \pi \rho r^3}{m}$  e  $v_g = \frac{G m \rho}{\Gamma_1 P r}$  são parâmetros decorrentes da figura hidrostática de equilíbrio do planeta,  $\sigma$  a frequência adimensionalizada e  $q$  ( $=m/M$ ) a massa normalizada.

Como estratégia de solução, foi aplicado o *Método de Tiro Múltiplo* (TOWNSAND & TEITLER, 2013) baseado na solução do *Problema de valor de contorno* (BVP) expresso por:

$$\frac{d\vec{y}}{dx} = \vec{A}(x)\vec{y} \quad (18)$$

que é definido no intervalo  $x^a \leq x \leq x^b$  juntamente com as condições de contorno:

$$\vec{B}^a y(x^a) = 0 \quad (19)$$

$$\vec{B}^b y(x^b) = 0 \quad (20)$$

No presente método numérico de solução,  $\vec{y}$  é o vetor das variáveis dependentes e  $\vec{A}$  a matriz jacobiana do sistema. Desta maneira, foi construído um *grid* composto por uma divisão de intervalos contendo  $N$  pontos ( $x^a \equiv x^1 < x^2 < \dots < x^{N-1}, x^N \equiv x^b$ ), possibilitando a solução do BVP em qualquer ponto do *grid*, no  $k$ -ésimo subintervalo, na forma:

$$\vec{y}(x) = \vec{Y}(x; x^k) \vec{y}^k \quad (21)$$

com  $\vec{y} \equiv \vec{y}(x^k)$  constituindo a matriz de solução fundamental e  $\vec{Y}(x; x^k)$  é a função que satisfaz o Problema de Valor Inicial (IVP):

$$\frac{d\tilde{Y}}{dx} = \tilde{A}(x)\tilde{Y} \quad (22)$$

Com a existência de N - 1 condições associadas a matriz de solução fundamental, apresenta-se o seguinte sistema algébrico:

$$\tilde{S}\tilde{u} = \tilde{0} \quad (23)$$

que envolve o vetor de parâmetros desconhecidos  $\tilde{u}$  e a matriz diagonal do sistema  $\tilde{S}$ . Como o sistema é linear e homogêneo, a equação (23) admite soluções não-triviais apenas quando o determinante do sistema é nulo:

$$\det(\tilde{S}) = 0 \quad (24)$$

Como resultado, as autofrequências  $\omega$  são as raízes da função discriminante:

$$D(\omega) = \det[S(\omega)] \quad (25)$$

A partir de um modelo de composição interna, baseado nas proporções de H e He, cujas densidades, temperaturas e pressões são calculadas a partir do uso de equações de estado presentes na literatura, considerando quatro camadas básicas (i- um envelope externo de H-He molecular, ii- um envelope interno de H-He molecular, iii- um envelope de H-He metálico e iv- um núcleo composto de rocha e gelo), o espectro dos modos-p foi calculado pela aproximação assintótica, onde um sistema de equações diferenciais é resolvido numericamente com uso do pacote computacional GYRE (TOWNSEND & TEITLER, 2013), obtendo para cada harmônico sua frequência e padrão de oscilação correspondente, utilizando o método numérico descrito acima. Desta maneira, obteve-se, para cada harmônico com frequência definida, o padrão de oscilação equivalente, relacionado os parâmetros do modelo composicional aos respectivos modos acústicos.

Como resultado, diferentes modelos composicionais geram diferentes padrões oscilatórios associados aos modos-p, que podem ser confrontados com as observações disponíveis (SCHIMDER ET AL., 2007).

## MODELO INTERNO DE JÚPITER E A DETERMINAÇÃO DOS MODOS ACÚSTICOS: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com o objetivo de determinar modos acústicos no interior de Júpiter, foi construído um modelo de estrutura interna do planeta utilizando-se o pacote computacional MESA (PAXTON ET AL. 2013) que resolve as equações de evolução estelar, adaptadas para o desenvolvimento de gigantes gasosos.

Como parâmetros de entrada no pacote MESA, foram assumidos os seguintes elementos (GUILLOT & GAUTIER, 2015):

- \* raio médio do planeta ( $R$ ) =  $7.53 \times 10^9$  cm;
- \* massa do planeta ( $M$ ) =  $1.898 \times 10^{30}$  kg;
- \* idade limite do modelo =  $4.55 \times 10^9$  anos;
- \* proporção das frações molares de  $H_2(X)$  e He ( $Y$ ):  $Y/[Y+X] = 0.238 \pm 0.05$ ;
- \* presença de elementos pesados (N, S, O, C, Xe, Ar, Ne) condicionada as frações molares X e Y;
- \* massa do núcleo rochoso estimada =  $25M_T$  ( $M_T = 5.972 \times 10^{24}$ kg = massa da Terra);
- \* ausência de reações nucleares.

Desta maneira, foi calculado um modelo de estrutura interna para Júpiter, com algumas propriedades sendo apresentadas na Figura 1, e que foi aplicado no pacote computacional GYRE para a determinação de modos acústicos no interior do mesmo. A Tabela 1 sumariza os parâmetros de busca dos modos acústicos possíveis segundo o modelo de estrutura interna determinado, que é compatível com observações astronômicas. Sendo o objetivo associar os modos acústicos à estrutura interna em primeira aproximação (modelo de 3 camadas) utilizaram-se os harmônicos de menor grau e ordem azimutal.

Tabela 1 - Parâmetros de modelagem de modos acústicos via GYRE.

Grau do harmônico	$l = 1$
Ordem azimutal	$m = 0$
Ordem radial máxima	$n = 100$
Esquema de diferenciação	Magnus (4a ordem)
Frequência mínima de busca ( $\mu\text{Hz}$ )	10
Frequência máxima de busca ( $\mu\text{Hz}$ )	5000
Número de pontos do <i>grid</i>	464

As Figuras 2-7 compõem os resultados adimensionalizados da determinação dos modos acústicos. De um modo geral, os padrões de distribuição de energia vinculados as componentes

do campo de deslocamento permitem tecer observações sobre a estrutura interna de Júpiter, em relação ao modelo de 3 camadas adotado.

A apresentação das componentes radial e horizontal do campo de deslocamento dos modos acústicos resultantes deste estudo seguiu o critério de representação do modelo com 3 camadas para o interior de Júpiter (H-He molecular + H-He metálico + núcleo rochoso). Assim, a análise dos modos acústicos p2, p4, p10, p12, p17 e p25 permitiu a delimitação das interfaces do modelo composicional de 3 camadas. Destacam-se os padrões apresentados pela componente radial dos modos p2 e componentes horizontais dos modos p10 e p12.

Numa primeira análise, destaca-se a delimitação do núcleo do planeta Júpiter, na distância radial adimensionalizada  $0.13R_j$ , por meio da componente horizontal do campo de deslocamento do modo p25, e pelas componentes horizontais dos modos p2 e p17.

De maneira semelhante, a espessura da atmosfera foi determinada entre as distâncias radiais adimensionais  $0.95R$  e  $1.0R$ , conforme análise das componentes horizontais dos modos p4, p12, p17 e p25. Contudo, não fica claro nos resultados a separação entre as zonas radiativa e convectiva do H molecular.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi discutido de forma introdutória o uso de modos normais acústicos como ferramenta no estudo da estrutura interna de Júpiter. Através do uso de um modelo construído com base em diversos parâmetros, cujo valores são corroborados por meio de observações astronômicas, modos acústicos foram determinados por meio da resolução das equações de perturbação por meio de um problema de determinação de autovalores e autovetores utilizando-se o Método de Tiro Múltiplo.

Como resultados alcançados, componentes radiais e horizontais dos campos de deslocamento de modos acústicos de grau e ordem angular mais baixos, que se relacionam diretamente com uma primeira aproximação do modelo de estrutura interna (3 camadas).

Considerações sobre o mecanismo de excitação de modos acústicos, que tem amplo debate na literatura, também podem ser objeto de investigação do modelo numérico. Porém, é quase que consenso que a excitação de cavidades de ressonância, oriunda de uma intensa circulação atmosférica, constitui-se como candidata principal ao aparecimento de modos de pressão.



A adição de rotação e a presença de um campo magnético vigoroso podem ser levadas em consideração numa evolução natural deste tipo de investigação, permitindo tecer considerações mais complexas acerca da estrutura interna do planeta Júpiter, e contribuindo no estudo da sua formação e evolução dentro do Sistema Solar.

## REFERÊNCIAS

- COOK, A.H. **Interior of the Planets**. Cambridge: Cambridge University Press .1980.
- IRWIN, P. **Giant Planets of Our Solar System – Atmospheres, Composition and Structure**. Springer (2009).
- GUDKOVA, T.V., ZHARKOV, V.N. The free oscillations of Jupiter. *Planetary and Space Science*, 47(10-11), 1211-1224.
- GUENTHER, D. B. The p-mode oscillation spectra of an evolving 1M sun-like star. *Astrophysical Journal*, 375, p. 352-365, 1991.
- GUILLOT, T., GAUTIER, D. **Giant Planets**. *Treatise of Geophysics*, 1-42. 2015.
- MOSSER, B. The pressure mode oscillation spectrum of a rotating gaseous sphere: Application to Jupiter. *Icarus*, 87(1), 198-209. 1990.
- SCHMIDER, F.X., GAY, J., GALME, P. SYMPA: a dedicated instrument for Jovian seismology: 1. Principle a performance. *Astronomy & Astrophysics* 474, 1073 – 1080. 2007.
- PAXTON, P. ET AL. Modules for Experiments in Stellar Atmospherics (MESA): Planets, Oscillations, Rotations, and Massive Stars. *The Astrophysical Journal*, 208(4), 42pp, 2013
- TONG, V.C.H., GARCÍA, R.A. **Extraterrestrial Seismology**. Cambridge: Cambridge University Press. 2015.
- TOWNSEND, R.H.D., TEITLER, S.A. GYRE: an open-source stellar oscillation code based on a new Magnus Multiple Shooting scheme. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 435, p. 3408-3418, 2013.
- VORONTSOV, S.V., ZHARKOV, V.N., LUBIMOV, V.M. The free oscillations of Jupiter and Saturn. *Icarus*, 27(1), 109-118, 1976.

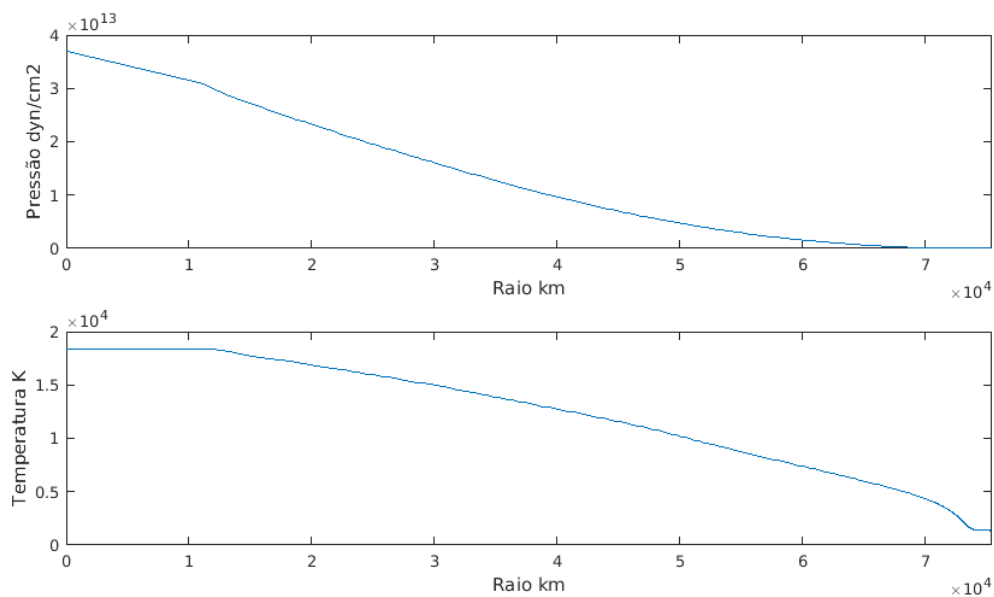


Figura 1a – Distribuição de pressões e temperaturas no interior de Júpiter calculada com o pacote computacional MESA.

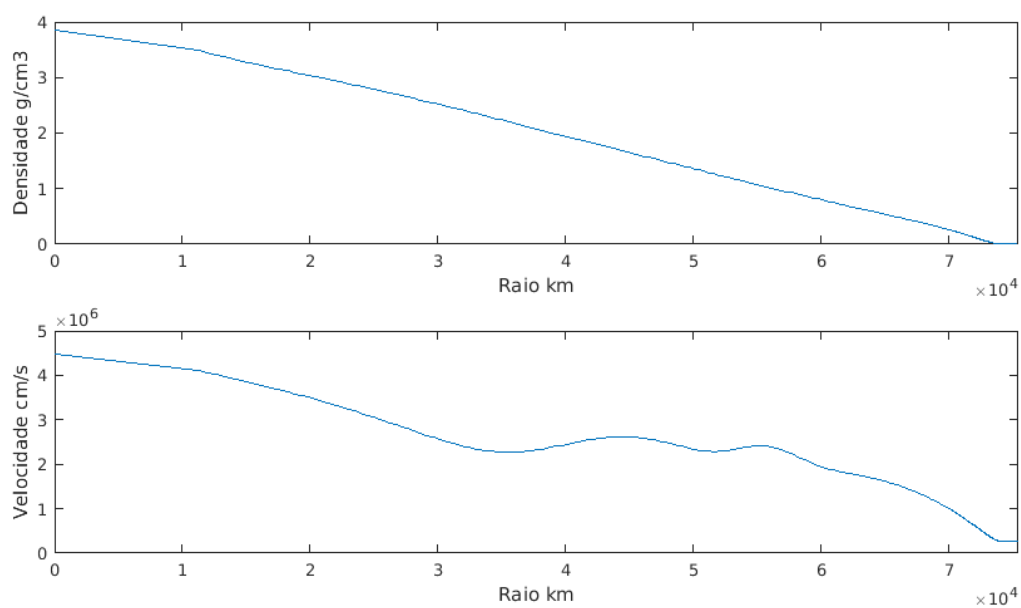


Figura 1b – Distribuição de densidades e velocidades do som no interior de Júpiter calculada com o pacote computacional MESA.

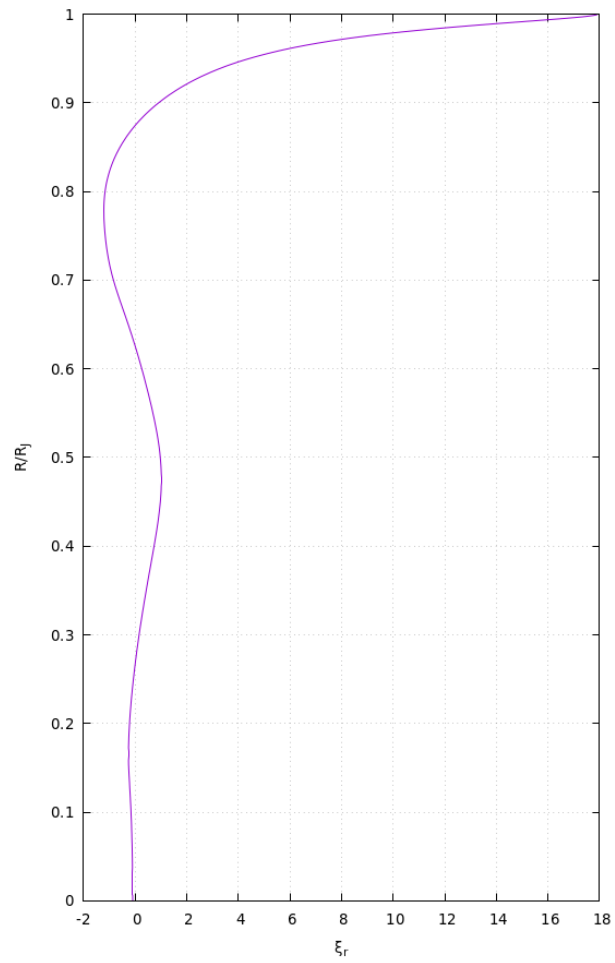


Figura 2a – componente radial do deslocamento do modo acústico p2 (frequência adimensionalizada = 6.382).

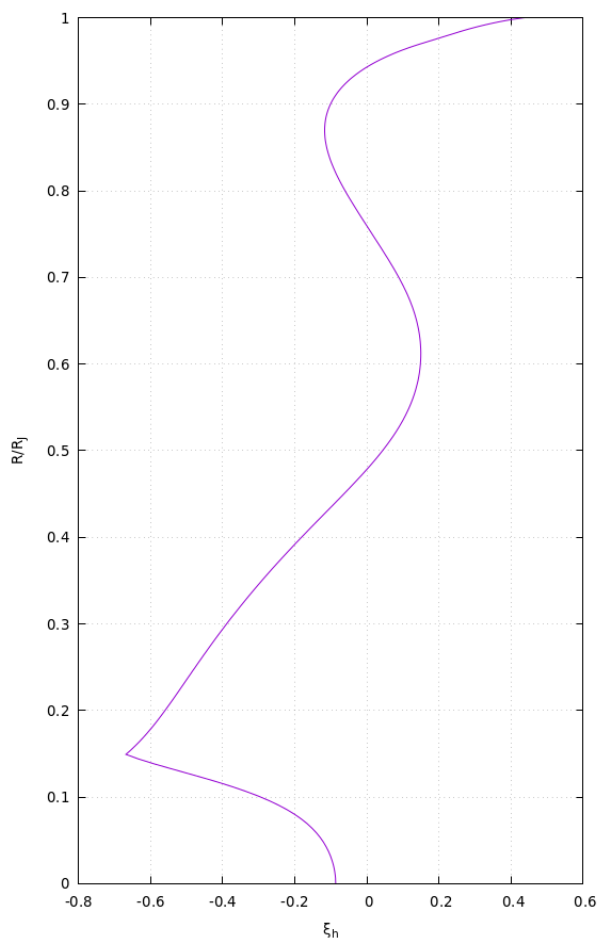


Figura 2b – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p2 (frequência adimensionalizada = 6.382).

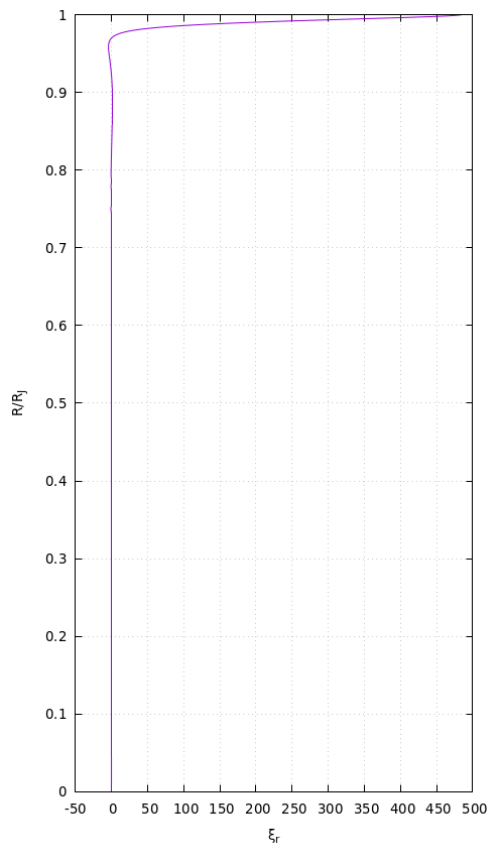


Figura 3a – componente radial do deslocamento do modo acústico p4 (frequência adimensionalizada = 12.061).

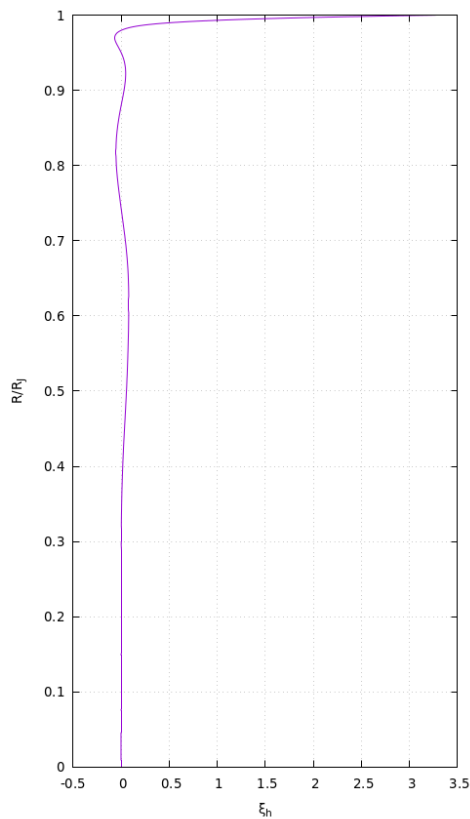


Figura 3a – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p4 (frequência adimensionalizada = 12.061)

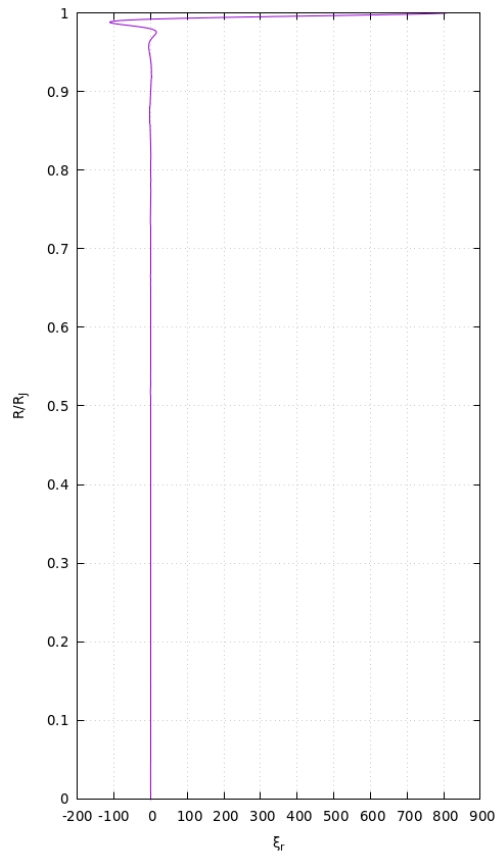


Figura 4a – componente radial do deslocamento do modo acústico p10 (frequência adimensionalizada = 19.996).

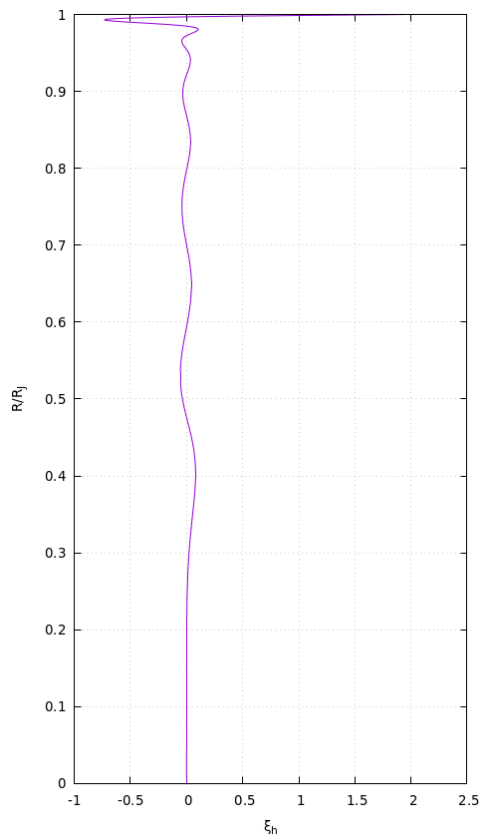


Figura 4b – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p10 (frequência adimensionalizada = 19.996).



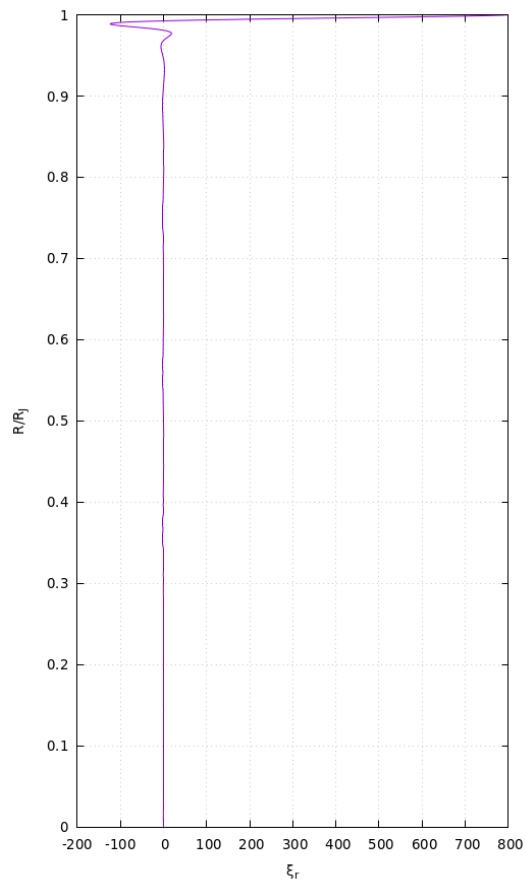


Figura 5a – componente radial do deslocamento do modo acústico p12 (frequência adimensionalizada = 20.855).

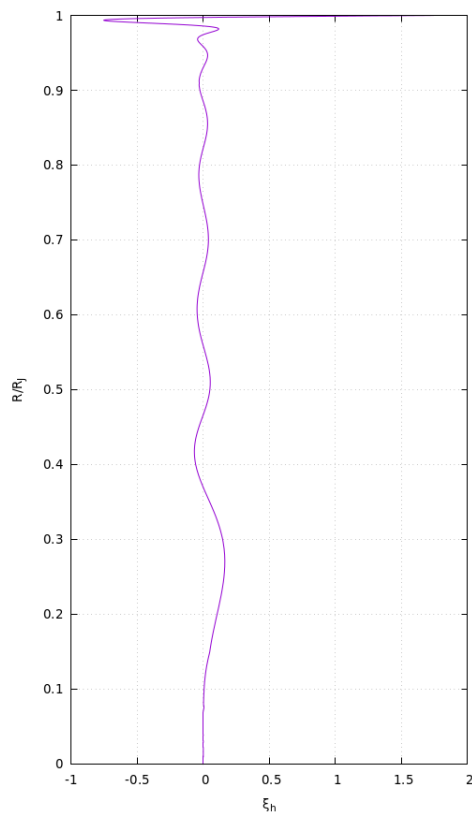


Figura 5b – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p12 (frequência adimensionalizada = 20.855).

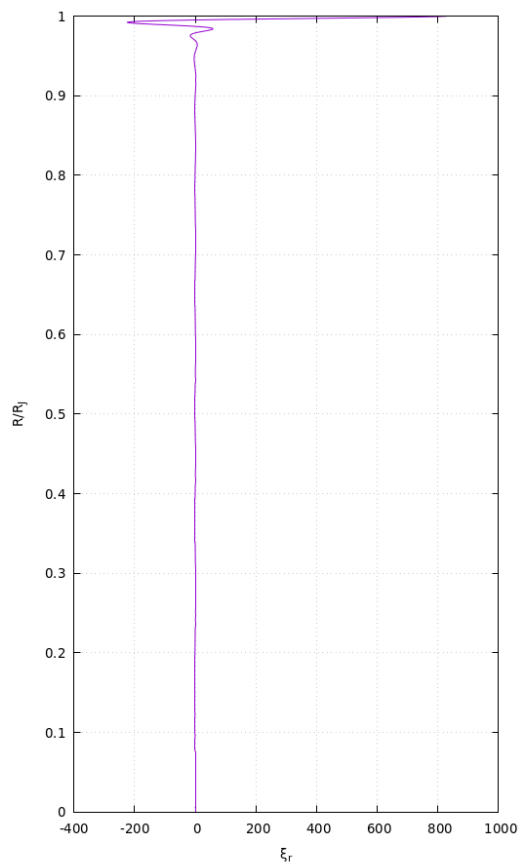


Figura 6a – componente radial do deslocamento do modo acústico p17 (frequência adimensionalizada = 27.487).

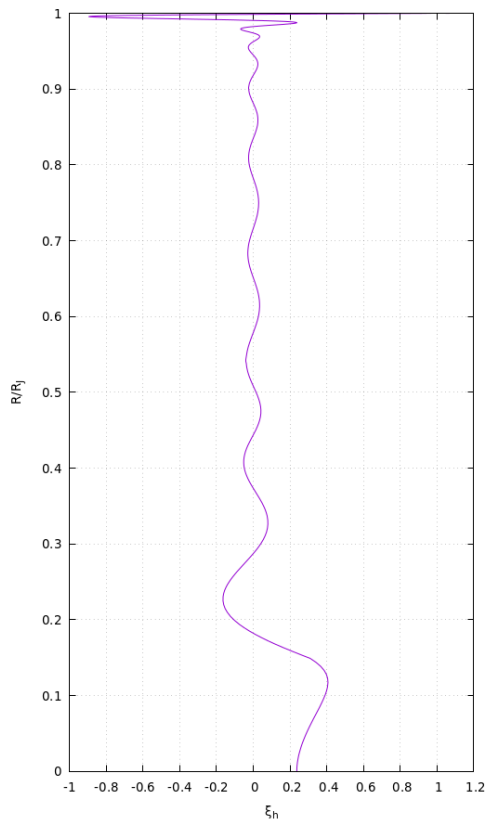


Figura 6b – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p17 (frequência adimensionalizada = 27.487).

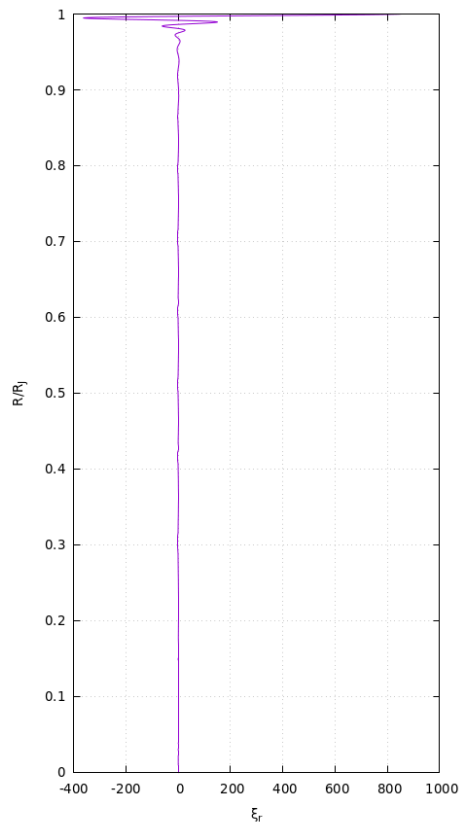


Figura 7a – componente radial do deslocamento do modo acústico p25 (frequência adimensionalizada = 39.703).

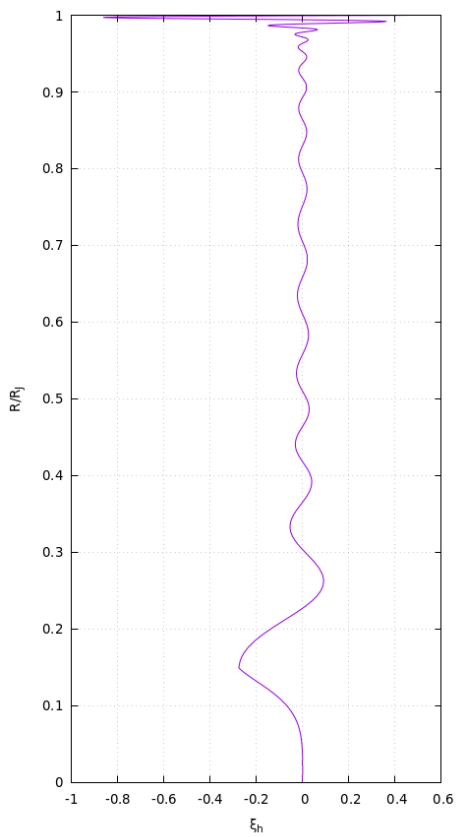


Figura 7b – componente horizontal do deslocamento do modo acústico p25 (frequência adimensionalizada = 39.703).

# CAPÍTULO 35

## OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS A BASE DE NIOBATO DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN) COM PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES: CONTRIBUIÇÃO PARA INOVAÇÃO TECNOLÓGICA NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

DOI: 10.47402/ed.ep.c202150935966

[Raimison Bezerra de Assis](#), Professor, IFBA  
[Tércio Graciano Machado](#), Professor, IFBA  
[Carlos Alberto Paskocimas](#), Professor, UFRN  
[Maurício R. B. Delmonte](#), Professor, UFRN  
[Fabiana Villela da Motta](#), Professora, UFRN


### RESUMO

A fotoluminescência na região da luz visível de niobatos tem atraído a atenção de investigadores, devido às suas potenciais aplicações em *laser* de estado sólido, exposição de cor tridimensional, armazenamento de dados ópticos, diagnósticos médicos entre outros. Este trabalho tem como objetivo a obtenção de nanomateriais a base de niobato de sódio e potássio (KNN) com propriedades fotoluminescentes buscando potenciais aplicações industriais, e com isso, contribuir de forma efetiva para inovação tecnológica no desenvolvimento de novos materiais. Os nanomateriais foram obtidos por síntese química, pela rota do Método Pechini. Para obtenção do KNN utilizou-se reagentes de alto grau de pureza, tais como, ácido cítrico, oxalato de potássio, oxalato amoniacal de nióbio e etilenoglicol. A solução obtida foi tratada à temperatura final de 110°C, até a formação da resina polimérica e posteriormente pirolisada a uma temperatura de 350°C durante 2 horas, para a obtenção do “puff”. Os nanomateriais KNN foram obtidos através do tratamento térmico de calcinação em forno convencional nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas. Os pós calcinados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região de UV-Vis (Ultravioleta-visível) e testes de fotoluminescência (PL). Os resultados apresentados revelaram que houve propriedade fotoluminescente nos nanomateriais, uma vez que, a emissão de PL à temperatura ambiente ocorreu da região do azul (445 nm) ao vermelho (631 nm), mostrando sua potencialidade em aplicações em dispositivos fotoluminescentes, tal como, em LED (*Diodo Emissor de Luz*), além de apresentar o método dos precursores poliméricos como uma técnica promissora para obtenção de nanomateriais com propriedades fotoluminescentes, contribuindo de forma efetiva para inovação tecnológica no desenvolvimento de materiais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanomateriais, Niobato, KNN, Fotoluminescência.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a área de fotoluminescência tem se destacado na inovação tecnológica de materiais, principalmente no setor de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I). O desenvolvimento de novos materiais tem aberto novas perspectivas para a produção de dispositivos com propriedades fotoluminescentes altamente eficientes. Por outro lado, materiais



com estrutura de niobatos têm atraído a atenção da comunidade científica devido ao seu desempenho promissor como material absorvedor de luz, isto, devido suas propriedades físicas intrínsecas e extrínsecas, tais como, fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL), propriedades ópticas não lineares, propriedades magnéticas, ferroeletricidade, condutividade elétrica entre outros (QAID *et al.*, 2016).

Os niobatos, compostos de óxido de nióbio combinado com óxidos de outros metais, podem conduzir propriedades distintas e interessantes no campo da tecnologia de materiais, tornando-se um grupo de materiais versátil e apresentando grande potencial em aplicações tecnológicas. Devido às suas propriedades físicas relevantes, muitas aplicações destes materiais têm sido apontadas, tais como, capacitores sólidos eletrolíticos, catálise heterogênea, fotossensores, memristores, condutores transparentes, células solares e outros, tornando-se evidente a aplicação dos niobatos (NICO *et al.*, 2016).

Luminescência é a propriedade óptica dos materiais relacionada à capacidade que alguns compostos apresentam de emitir radiação eletromagnética (luz), resultante do processo de excitação de seus átomos, moléculas e cristais, sendo detectado nos estados sólido, líquido e gasoso. Comumente, a radiação eletromagnética emitida pelo material com propriedades luminescentes ocorre na faixa do espectro visível, sendo verificado em faixas de espectro ultravioleta e no infravermelho. Há diversos tipos de luminescência, sendo diferenciadas pelo o tipo de energia utilizada para a excitação do material, tais como: eletroluminescência, processo de excitação que ocorre através da descarga elétrica e energia proveniente de tensões elétricas; termoluminescência, processo de excitação através da energia de aquecimento; quimioluminescência, processo de excitação através da energia proveniente de uma reação química; triboluminescência, processo de excitação de elétrons através da energia mecânica (atrito, deslizamento) sobre um sólido; catodoluminescência, processo de excitação ocorre através de raios catódicos ou por um feixe de elétrons de alta energia; fotoluminescência, processo de excitação através da absorção de fótons, utilizando-se a radiação eletromagnética na região do visível ou ultravioleta (TRANQUILIN, 2013; MOTTA, 2008).

Compreende-se por Nanomateriais, material natural, incidental ou sintetizado fabricado, que contém partículas em um estado desagregado ou na forma de um agregado ou de um aglomerado, e em cuja distribuição número-tamanho 50% ou mais das partículas têm uma ou mais dimensões externas na faixa de tamanhos entre 1 nanometro e 100 nanômetros (JOUE,2011). Nanomateriais à base de niobato são de grande interesse para aplicações ópticas, piezolétricas, piroelétricas, propriedades fotocatalíticas entre outras. Estudos têm demonstrado

o potencial de aplicação e o comportamento de niobatos de metais alcalinos em dispositivos LED (Diodos emissores de luz), com propriedades ópticas não-lineares, sendo o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), niobato de sódio - NN ( $\text{NaNbO}_3$ ) e niobato de potássio - KN ( $\text{KNbO}_3$ ), que são de longe os sistemas mais estudados desta família com um elevado número de aplicações em fotônica integrada. Além disso, os nanomateriais a base de niobato são usados como materiais de partida para preparação de cerâmicas homogêneas e substratos para deposição de filmes finos (PIN *et al.*, 2012; TAMAI *et al.*, 2016).

Este trabalho tem como objetivo a obtenção via síntese química de nanomateriais a base de niobato de sódio e potássio (KNN) com propriedades fotoluminescentes tratados termicamente em diferentes temperaturas de calcinação, buscando contribuir para inovação tecnológica no desenvolvimento de novos materiais.

## METODOLOGIA

Os nanomateriais a base de niobato de sódio e potássio (KNN) com propriedades fotoluminescentes foram obtidos por síntese química pelo método dos precursores poliméricos, também conhecido como Método Pechini (PECHINI, 1967). Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de alto grau de pureza, não foram submetidos a nenhum tratamento prévio. A Tabela 1 apresenta os reagentes de partida utilizados na síntese, o grau de pureza e a procedência.

**Tabela 1:** Reagente químicos utilizados na preparação da síntese química dos nanomateriais.

Reagente	Fórmula química	Peso molecular	Grau de pureza	Procedência
Ácido Cítrico Monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12 g/mol	99,5%	VETEC
Oxalato Nióbio e Amônio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	447,07 g/mol	95%	CBMM
Nitrato de Sódio	$\text{NaNO}_3$	84,99 g/mol	99%	VETEC
Oxalato de Potássio	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	184,24 g/mol	98,5%	VETEC
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	62,07 g/mol	99%	SYNTH

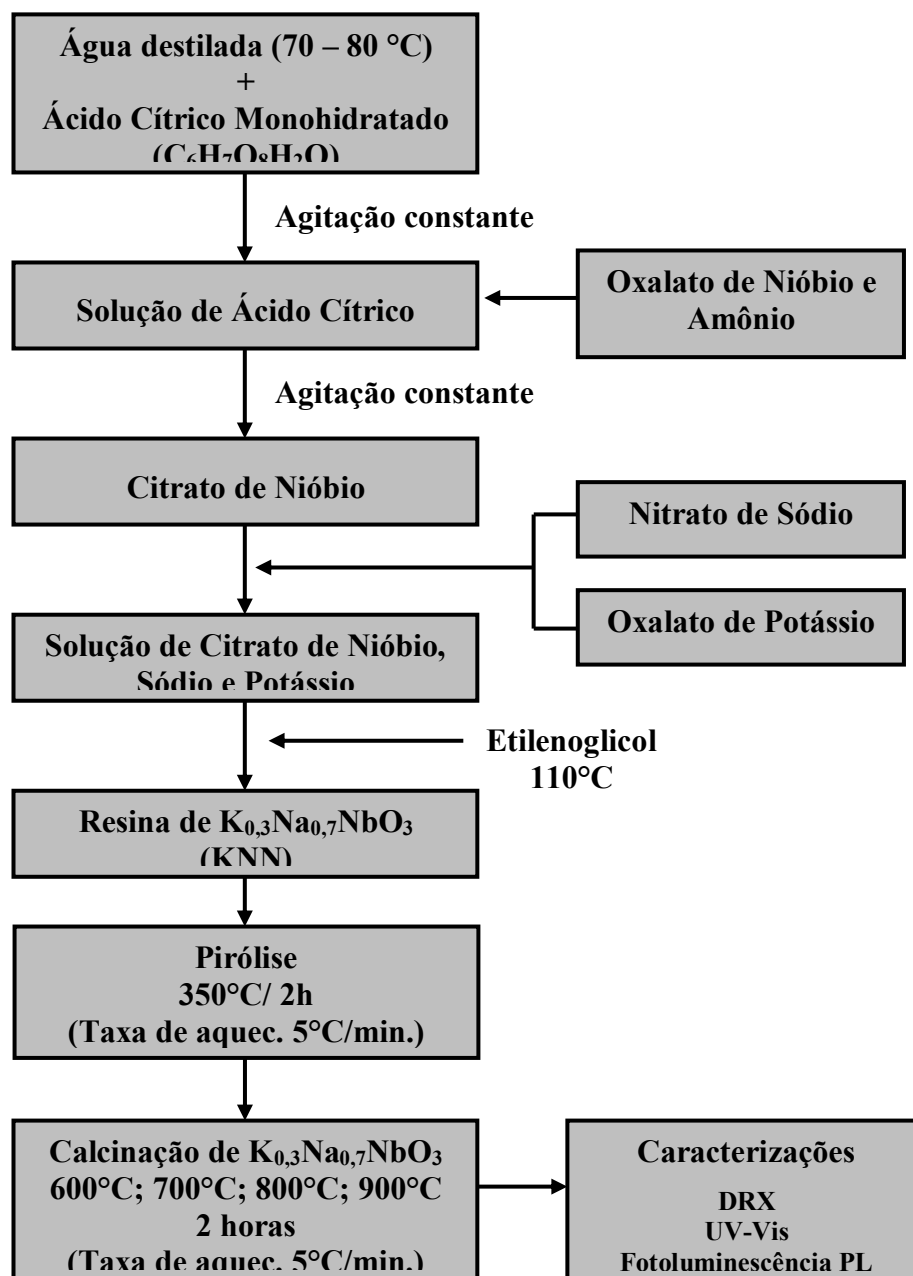
Fonte: Autores, 2021.

Os valores mostrados na Tabela 1 conduziram os cálculos da estequiometria no preparo do niobato de sódio e potássio, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos numa relação de 3 mols de ácido cítrico para 1 mol de metal, ocorrendo então a participação do cátion metálico na formação do citrato. A relação entre ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60% (AC):



40% (EG) na proporção estequiométrica para obtenção dos pós de niobato  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ . O processo de síntese de citratos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3:1 mols em um béquer sob aquecimento e agitação constante, com adição de água destilada, para garantir a homogeneização de todos os componentes, em temperatura compreendida em torno de  $80^{\circ}C$  por 2 h, conforme Figura 1.

**Figura 1:** Fluxograma da síntese e obtenção dos nanomateriais  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Autores, 2021.

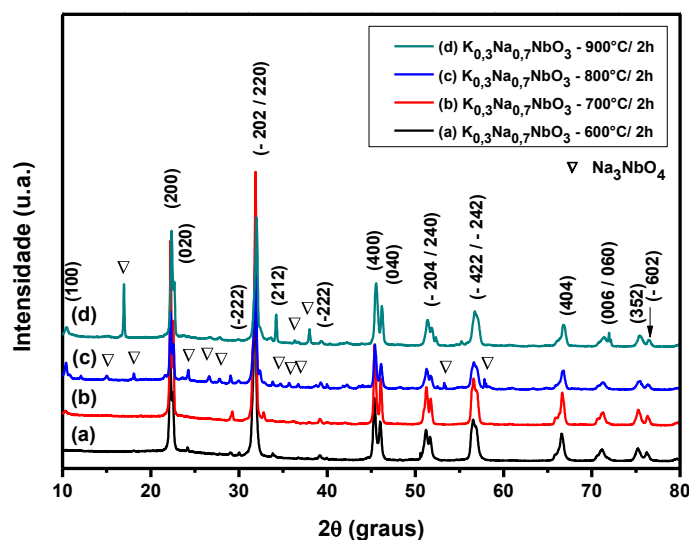
O ácido cítrico monohidratado  $[C_6H_8O_7.H_2O]$  foi adicionado à água (temperatura  $\sim 70^{\circ}C$ ), em seguida adicionados o oxalato de nióbio e amônio  $(NH_4)_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$  a

80°C; oxalato de potássio ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ) e nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ) e por fim, o etilenoglicol ( $C_2H_4(OH)_2$ ). A solução foi submetida à temperatura final de 110°C, até a formação da resina. A resina polimérica precursora de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  foi pirolisada em forno mufla marca Marconi a 350°C durante 2 horas com taxa de aquecimento 5°C/minuto, com o objetivo de remover o material orgânico. Após a pirólise, o material obtido foi triturado em um almofariz e cadinho de sílica, peneirado em malha ABNT n° 60 e calcinado nas temperaturas 600°C, 700°C, 800°C e 900°C em atmosfera de ar, durante 2 horas em forno convencional resistivo do tipo mufla, de marca Marconi com taxa de aquecimento de 5°C/minuto. Os pós dos nanomateriais  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  foram caracterizados utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na região de Ultravioleta-visível (UV-vis) e Fotoluminescência (PL).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os resultados dos difratogramas de raios X dos nanomateriais  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  (KNN70) calcinados em diferentes temperaturas, no qual, foi verificado a formação da fase perovskita majoritária  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  com estrutura ortorrômbica nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, apresentando estrutura ordenada com picos bem definidos e planos cristalográficos indexados conforme a ficha cristalográfica, apresentando fase única na temperatura de 700°C, confirmando assim a formação de uma solução sólida nesta temperatura, e picos de fase secundária,  $Na_3NbO_4$  (ficha JCPDS 13-0331), à 600°C, 800°C e 900°C.

**Figura 2:** Difratogramas de raios X dos pós de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  (KNN70) calcinados em diferentes temperaturas por 2 horas: (a) 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C e (d) 900°C.



Fonte: Autores, 2021.

Observou-se que para as amostras de KNN70 tratadas termicamente a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C apresentaram reflexões de Bragg referentes a picos característicos da fase  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  em  $2\theta \sim 31,84^\circ$  atribuído ao pico de maior intensidade  $d_{220}$  no plano (220), confirmando a obtenção do niobato de sódio e potássio.

Um fator determinante na formação de fases secundárias foi a etapa de resfriamento do tratamento térmico. O aumento da pressão parcial de oxigênio no resfriamento favorece a formação de fase  $Na_3NbO_4$ , que durante a formação do niobato, ocorre a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) (equação 1), descrita na seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q \quad (\text{equação 1})$$

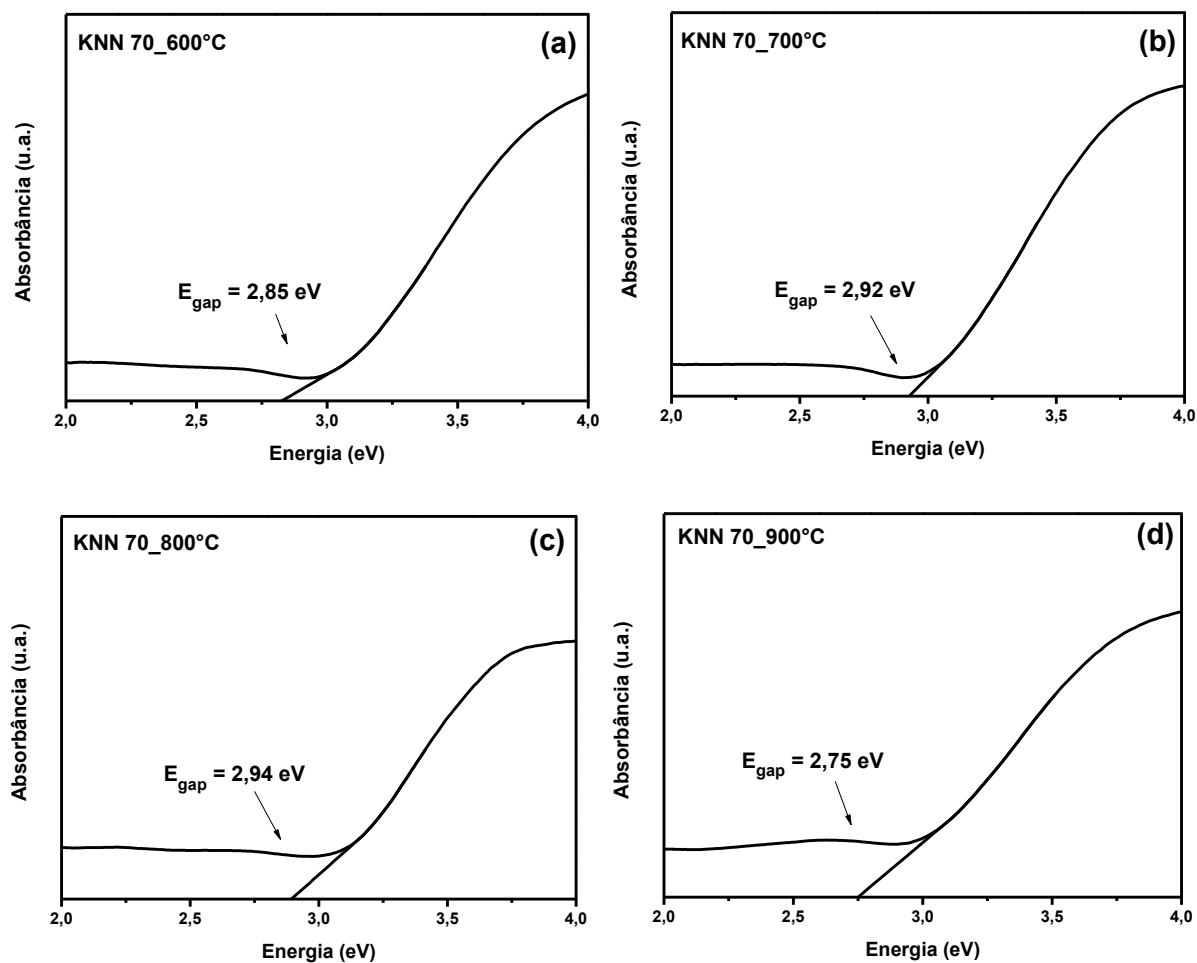
Considerando a atividade dos sólidos como individuais, a energia de reação ( $Q$ ) torna-se uma função da raiz quadrada da atividade do oxigênio, que pode ser alterada pela pressão parcial do gás (KOBERTZ *et al.*, 2015). Sendo assim, a equação 1, pode ser descrita como:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \sqrt{PO_2} \quad (\text{equação 2})$$

Ou seja, a baixa pressão parcial de oxigênio ( $PO_2$ ) favorece a formação de fase secundária (adicional),  $Na_3NbO_4$ , do niobato KNN, onde há uma relação de formação de perovskita niobato/fase adicional na etapa também do resfriamento, sendo esta, intensificada com a alta pressão parcial de oxigênio da atmosfera de reação (KOBERTZ *et al.*, 2015).

A Figura 3 apresenta os espectros de absorção para os nanomateriais  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  tratados termicamente a (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C. Os valores de “banda de gap” dos pós de KNN70 tratados termicamente à 600°C, 700°C, 800°C e 900°C foram 2,85 eV, 2,92 eV, 2,94 eV e 3,35 eV, respectivamente. Estes valores estão próximos aos valores reportados pela literatura, entre 2,8 eV e 3,2 eV, para os sistemas  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  (YANG *et al.*, 2016). A presença de defeitos na estrutura, assim como, as distorções dos octaedros de  $NbO_6$  (WU *et al.*, 2013).

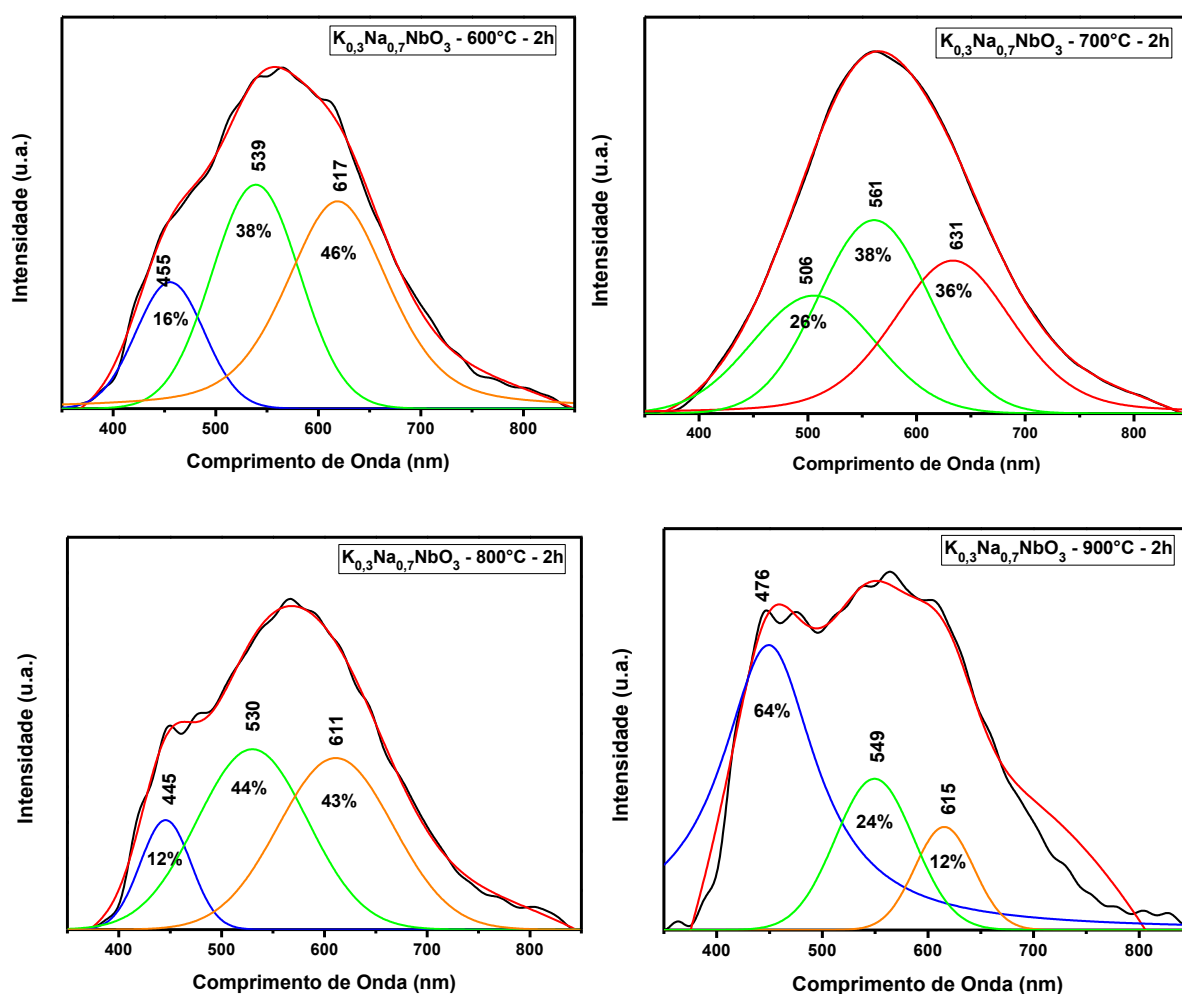
**Figura 3:** Espectros de absorção óptica das amostras de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  (KNN 70) tratadas termicamente por 2 horas à: (a) 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C; (d) 900°C.



Fonte: Autores, 2021.

As curvas dos espectros de fotoluminescência (FL) dos nanomateriais KNN70 tratados termicamente à 600°C, 700°C, 800°C e 900°C estão apresentadas na Figura 4. As curvas de PL da amostra KNN70\_700°C são compostas por três bandas: duas bandas verdes (506 nm) 26%, (561 nm) 38% e uma banda vermelha (631 nm) 36%, apresentando intensidade máxima na região verde localizada em 563 nm. Nota-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as amostras dos nanomateriais  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  promoveram uma evolução de banda do laranja (KNN70\_600°C) ao azul (KNN70\_900°C).

**Figura 3:** Espectros de fotoluminescência (PL) da amostra de  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  (KNN 70) tratada termicamente à 600°C, 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas.



Fonte: Autores, 2021.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente para a obtenção de niobatos de sódio e potássio,  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$ , com propriedades fotoluminescentes, de acordo com as caracterizações. Além disso, o método de síntese apresentou vantagens significativas com relação ao tempo e as condições de síntese. O estudo da fotoluminescência revelou que a emissão de PL do sistema  $K_{0,3}Na_{0,7}NbO_3$  depende da concentração de sódio e da temperatura de tratamento térmico. Os espectros de fotoluminescência apresentaram bandas características de niobatos ordenados/desordenados. No comprimento de onda de excitação de 350 nm os pós do sistema KNN apresentaram emissão de PL à temperatura ambiente na região do azul (445 nm) ao vermelho (631 nm), mostrando sua potencialidade em aplicações em dispositivos fotoluminescentes, por exemplo, em LED (*Diodo Emissor de Luz*), e dessa forma, contribuindo de forma efetiva para inovação tecnológica no desenvolvimento de materiais.

## REFERÊNCIAS

JOUE. Comissão Europeia. Recomendação da Comissão de 18 de Outubro de 2011 sobre a definição de nanomaterial. JOUE.2011; L275:38–40.

KOBERTZ, D.; MÜLLER, M.; MOLAK, A. Vaporization and caloric studies on sodium niobate. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 48, p. 55-71, 2015.

MOTTA, F. V. Estrutura e propriedade fotoluminescente do titanato de bário e cálcio obtido pelo método de polimerização de complexos (MPC). Tese (Doutorado). Programa de pós-graduação em Química – UFSCar. São Carlos/SP, 2008.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1 – 37, 2016.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. n. 3, 330, 697, July 11, 1967.

PIN, S. *et al.* Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 196, p. 1 – 10, 2012.

QAID, M. H. S. *et al.* Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process. *Materials Letters*, v. 164, p. 498 – 501, 2016.

TAMAI, S. *et al.* Synthesis of niobium oxide nanoparticles with plate morphology utilizing solvothermal reaction and their performances for selective photooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 469 – 475, 2016.

TRANQUILIN, R. L. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do  $\text{PbMO}_4$  por intermédio do método hidrotermal. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP. Araraquara/ SP, 2013.

WU, X.; KWOK, K.W.; FALIANG, L. Upconversion fluorescence studies of sol-gel-derived Er-doped KNN ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, p. 88 – 92, 2013.

YANG, D. *et al.* Optical and electrical properties of pressureless sintered transparent  $(\text{K}_{0.37}\text{Na}_{0.63})\text{NbO}_3$ -based ceramics. *Ceramics International*, v. 42, p. 4648 – 4657, 2016.



# CAPÍTULO 36

## CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE RENOVÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE ZEÓLITA Y: ESTABILIDADE TÉRMICA

DOI: 10.47402/ed.ep.c202151436966

[Ângela da Costa Nogueira](#), Doutoranda em Engenharia Química, UFCG  
[Thiago Rodrigo Barbosa Barros](#), Doutorando em Engenharia Química, UFCG  
[Thianne Silva Batista Barbosa](#), Doutoranda em Engenharia Química, UFCG  
[Meiry Gláucia Freire Rodrigues](#), Professora Doutora da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG

### RESUMO


Estudos têm sido realizados com o objetivo de buscar novas matérias-primas a fim de minimizar o custo de obtenção das peneiras moleculares. O objetivo deste trabalho foi sintetizar a zeólita Y utilizando duas diferentes rotas de síntese hidrotérmica, uma convencional utilizando como fonte de sílica o silicato de sódio e a outra via verde utilizando como fonte renovável de sílica a cinza da casca de arroz. Além disso, avaliar a resistência térmica desses materiais variando a temperatura entre 200 e 800 °C e posterior caracterização por DRX para investigar as alterações ocorridas na estrutura da zeólita. A casca de arroz foi submetida a tratamentos térmicos e ácidos para obtenção da sílica. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (XRD), espectroscopia de energia de difração de raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O rendimento das zeólitas Y com silicato de sódio e cinzas de casca de arroz (sílica extraída) pode ser confirmado pelos difratogramas. Os efeitos dos tratamentos térmicos sobre a estrutura da zeólita Y sintetizada com silicato de sódio (NaY) e com cinza de casca de arroz (NaYCCA) foram eficientes para verificar a boa estabilidade térmica dessas peneiras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Zeólita Y, casca de arroz, cinza de casca de arroz, estabilidade térmica, adsorvente

### INTRODUÇÃO

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados nos quais sua estrutura microporosa é baseada na formação de tetraedros, que são formados por  $TO_4$  ( $T = Al, Si$ ) conectando-se com o oxigênio para formar estruturas cristalinas de alta área superficial juntamente com capacidade de peneiramento molecular, e excelente estabilidade térmica [DEY et al., 2013- DABBAWALA et al., 2018].

Dentre os diferentes tipos de zeólitas, o tipo Y é uma das estruturas amplamente estudadas e empregadas em diferentes processos, em que apresenta uma estrutura de poros tridimensional com diâmetro de 7,4 Å [TAUFIQURRAHMI et al., 2011]. O parâmetro de célula unitária da zeólita Y varia de 25,0 a 24,8 Å de acordo com o número de alumínio presente na



composição e os cátions de compensação, além de ter como principais características: alta porosidade, boa resistência térmica e alta atividade ácida [GIANNETTO, 1990- SUZUKI et al., 2009].

O processo de síntese das zeólitas é bastante complexo e envolve fatores que têm grande influência sobre esses materiais, são eles matérias-primas, composição do gel, procedimento de mistura, pH, estado de envelhecimento, agitação, temperatura, tempo de aplicação e métodos. elementos de aquecimento: convencionais e micro-ondas [SIMÕES et al., 2012]. A formação de diferentes tipos de materiais está relacionada a alterações em qualquer um desses fatores [SUZUKI et al., 2009].

A casca de arroz é um resíduo agrícola em grande escala, geralmente queimado para a produção de energia. As cascas de arroz são difíceis de processar para outros usos porque incluem uma grande quantidade de sílica amorfa (15 a 23% em peso) [SIMÕES et al., 2012]. Dependendo do volume gerado, a casca de arroz também pode ser descartada ao ar livre, causando alto impacto no meio ambiente. Por outro lado, a presença de grandes quantidades de sílica torna a casca de arroz um precursor contendo preparação zeólita [LANNING, 1963- HAMDAN et al., 1997].

Por causa de seu baixo preço e alto teor de sílica em comparação com outras fibras naturais, a extração de sílica da casca de arroz por processos que envolvem lixiviação ácida combinada com calcinação é extremamente eficiente. Desta forma, é possível obter sílica de alta pureza com uma estrutura amorfa altamente reativa, o que torna interessante a produção de zeólitas [DELLA et al., 2006].

O Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV UFCG, Brasil) vem desenvolvendo diversos trabalhos sobre síntese de peneiras moleculares preparadas a partir de fontes alternativas, conforme relatado na literatura [SILVA e RODRIGUES, 2011-SEVERO et al., 2016].

Nesse contexto, os objetivos deste estudo foram sintetizar a cinza amorfa da casca de arroz e sintetizar a zeólita Y usando duas rotas de síntese hidrotérmica distintas, uma convencional usando silicato de sódio como fonte de sílica e a outra rota verde usando cinza de casca de arroz (CCA) como uma fonte renovável de sílica. O objetivo deste artigo é avaliar a preparação e estabilidade térmica do zeólito Y a ser aplicado como adsorvente.

## METODOLOGIA

A matéria-prima, casca de arroz, que foi utilizada neste trabalho vem da cidade de Caicó, Rio Grande do Norte, Brasil.

### *Ativação térmica da casca de arroz e tratamento com ácido*

As cascas de arroz previamente lavadas em água corrente foram submetidas a um tratamento térmico em mufla à temperatura de 600 °C (taxa de 10 °C / min) por um período de 4 h.

A ativação foi realizada com ácido clorídrico (HCl), e as condições de ataque foram: Temperatura 100 °C, tempo de contato de 2 horas, concentração de ácido 1 M e razão de massa de casca de arroz / volume de solução 25 g / 500 mL. O material foi seco em estufa à temperatura de 110 °C ± 5 °C por 4 horas submetido ao mesmo tratamento térmico descrito acima. As cinzas da casca de arroz (sílica extraída) podem ser vistas na Figura 1.

**Figura 1:** Fotografia das cinzas da casca de arroz (sílica extraída).



Fonte: Própria da pesquisa.

### *Síntese da zeólita Y a partir de silicato de sódio como fonte de sílica (NaY)*

A síntese da zeólita Y foi de acordo com o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association, “www.iza-online.org”), utilizando água destilada, hidróxido de sódio (97%, Vetec), aluminato de sódio (50-56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich) e silicato de sódio (63% SiO<sub>2</sub>, Vetec). O gel de semente (gel A) foi obtido pela dissolução inicial de hidróxido de sódio e aluminato de sódio em água deionizada. Após a dissolução desses reagentes, silicato de sódio em água deionizada foi adicionado à solução. A mistura foi submetida a um

envelhecimento de 24 h sob agitação à temperatura ambiente. Após 24 h, outro gel (gel B) foi preparado com as seguintes etapas: Inicialmente, o hidróxido de sódio e o aluminato de sódio foram dissolvidos em água deionizada. Em seguida, água deionizada e silicato de sódio foram adicionados à solução, a qual foi agitada à temperatura ambiente até estar completamente dissolvida. Após o processo de preparação do gel de semente e do gel de síntese, o gel de 4,158 g do gel de semente (A) foi misturado ao gel de síntese (B) e deixado em agitação por um período de 20 min. O gel obtido foi então colocado em autoclave e levado ao forno por um período de 7 horas e temperatura de 90 ° C. Em seguida, a amostra foi lavada com água até atingir um pH 9 e o forno foi seco para dar NaY. A composição molar da mistura de reação obtida foi 4,6Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10SiO<sub>2</sub>: 180H<sub>2</sub>O.

### ***Síntese de zeólita Y a partir de cinza de casca de arroz como fonte de sílica (NaYCCA)***

A síntese da zeólita Y, via rota verde, NaYCCA, foi realizada utilizando o mesmo método de síntese da zeólita Y, NaY, utilizando cinzas de casca de arroz de silicato de sódio como fonte de sílica.

### ***Teste de estabilidade térmica de amostras NaY e NaYCCA.***

As zeólitas Y (sintetizadas a partir de silicato de sódio e cinza de casca de arroz) foram submetidas a testes de resistência térmica para avaliar sua estabilidade. As análises foram realizadas em estufa (mufla), e as amostras foram submetidas às temperaturas: 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 ° C com taxa de 20 ° C / min, após atingir a temperatura desejada a amostra foi mantida no forno por 1 hora.

### ***Caracterização***

Difração de raios-X: Um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$  foi usado usando o método do pó. A velocidade de varredura foi de 2 (2 $\theta$ ) / min, com um ângulo 2 $\theta$  percorrido de 2 a 50°.

Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX): Foi usado um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva Shimadzu EDX-720. Microscopia Eletrônica de Varredura: As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SSX-550.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***Casca de Arroz***

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química da cinza da casca de arroz ativada termicamente e quimicamente (sílica extraída).

**Tabela 1:** Composição química da cinza de casca de arroz (CCA).

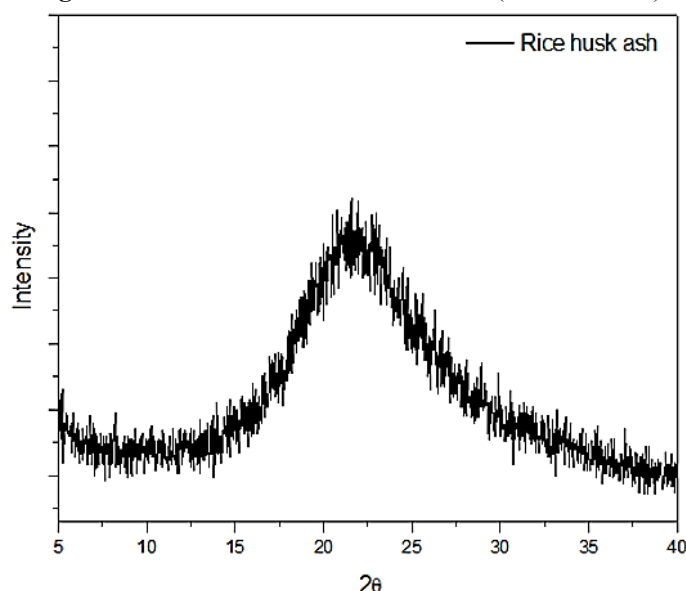
Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Impurezas (%)
CCA	96.2	3.4

Fonte: Própria da pesquisa.

Nos resultados das análises químicas (Tabela 1), constatou-se que as cinzas da casca de arroz são basicamente sílica (96,2%) e 3,4% impurezas. Esse resultado está de acordo com a literatura [CHANDRASEKHAR ET AL., 2006]. A explicação para este resultado é que os tratamentos de calor e ácido foram eficazes na remoção substancial da maioria das impurezas metálicas e na produção de cinza de casca de arroz completamente branca [KRISHNARAO et al., 2001- CHEN e CHANG, 1991]. Além disso, a pureza da sílica da casca de arroz neste estudo foi maior do que a cinza da casca de arroz obtida diretamente da combustão da casca de arroz não lixiviada obtida por Sun e Gong (2001).

O predomínio da sílica segundo a literatura [CORDEIRO et al., 2008] provavelmente se deve ao silício adsorvido do solo pelas raízes do arroz na forma de ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). A Figura 2 mostra o difratograma de raios-X da cinza da casca de arroz (sílica extraída).

**Figura 2:** DRX da cinza da casca de arroz (sílica extraída).



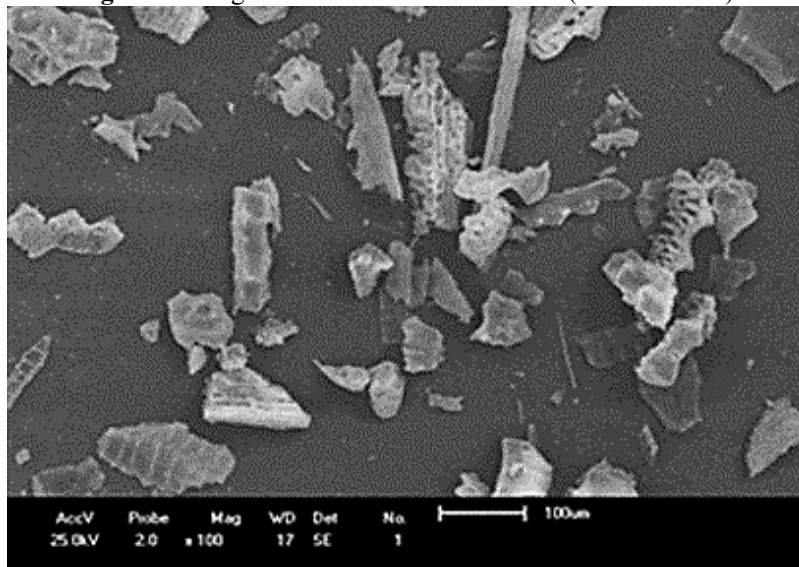
Fonte: Própria da pesquisa.

O difratograma mostrado na Figura 2 mostra um pico largo na região entre 15 e 30° a 2θ, correspondendo à presença de sílica amorfa, indicando que a sílica derivada da casca de arroz não possui estrutura cristalina. Esse comportamento está relacionado às condições em que



foi realizado o tratamento térmico da casca de arroz (600 ° C / 4 h). A queima da casca de arroz em baixa temperatura (400-700 ° C) ocorre apenas a formação de sílica amorfa e a queima da casca de arroz em alta temperatura (900-1000 ° C) além da fase amorfa ocorre a sílica na fase cristalina, na forma de cristobalita e vestígios de tridimita [DELLA et al., 2001]. A Figura 3 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da cinza da casca de arroz (sílica extraída).

**Figura 3:** Imagem da cinza da casca de arroz (sílica extraída).

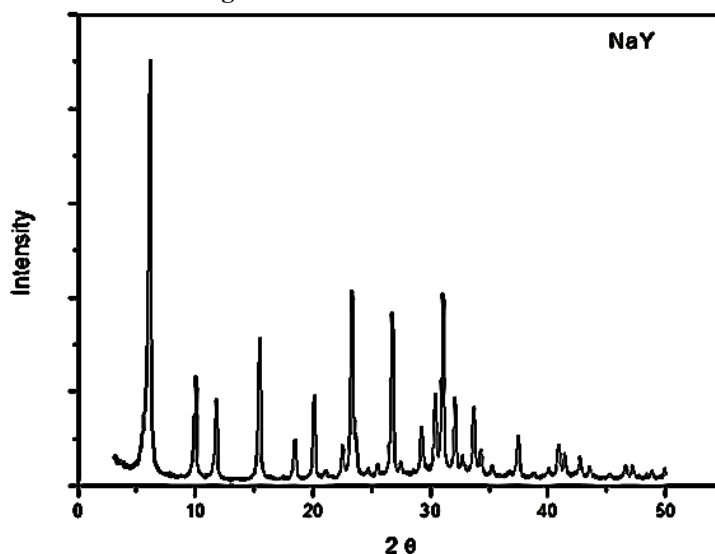


Fonte: Própria da pesquisa.

### *NaY sintetizado a partir de silicato de sódio (NaY)*

A Figura 4 representa o difratograma de raios-X do zeólita NaY sintetizado a partir de silicato de sódio usando a via convencional.

**Figura 4:** DRX do zeólito NaY.



Fonte: Própria da pesquisa.

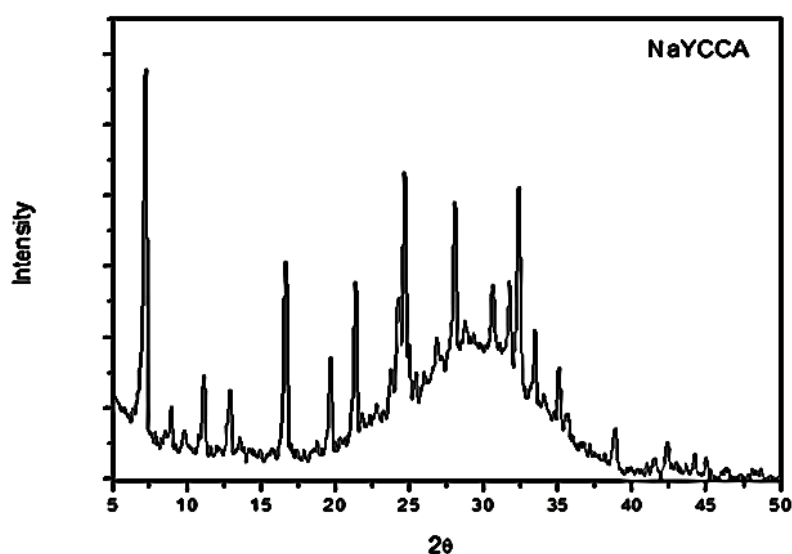


É possível observar reflexos característicos da estrutura da zeólita Y na Figura 4 de acordo com a ficha de catálogo padrão JCPDS 43-0168. Observa-se que a zeólita Y sintetizada a partir do silicato de sódio pelo método convencional apresentou picos característicos da estrutura da zeólita Y, no intervalo  $2\theta = 5$  a  $50^\circ$ , confirmando assim a formação da zeólita Y. Esse resultado está de acordo com a literatura [AZAT et al., 2019-ARAÚJO, 2010].

#### ***NaY sintetizada a partir de cinza de casca de arroz (NaYCCA)***

A Figura 5 pertence ao difratograma de raios-X da zeólita NaY sintetizada a partir da cinza da casca de arroz usando o método alternativo.

Figura 5: DRX de zeólito NaYCCA.



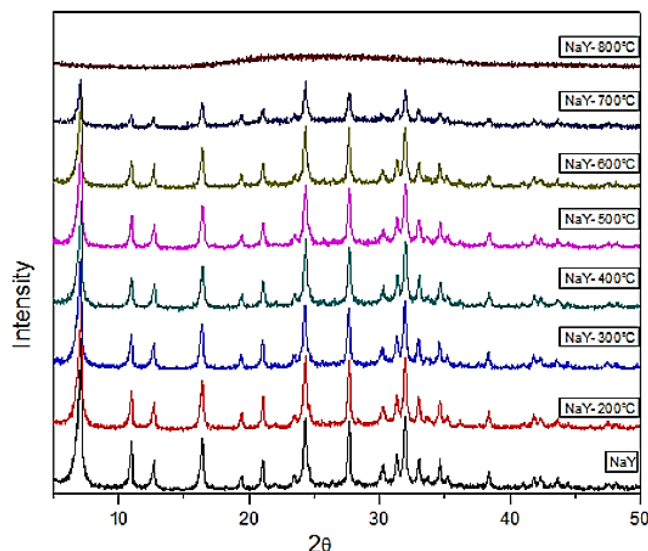
Fonte: Própria da pesquisa.

O difratograma de raios X do zeólito NaYCCA mostra a formação da fase principal Y com aspecto característico de material cristalino de acordo com o padrão JCPDS 43-0168. A zeólita Y sintetizada usando uma fonte alternativa de sílica (cinza de casca de arroz) apresentou picos característicos da estrutura da zeólita Y, na faixa de  $2\theta = 5$  a  $50^\circ$ , confirmando assim a formação da zeólita Y, mas também apresentou parte com características amorfas na faixa de  $25^\circ$  a  $35^\circ$ . A presença dos picos está de acordo com a literatura [AZAT et al., 2019-ARAÚJO, 2010].

#### ***Estabilidade térmica da zeólita (NaY)***

Os resultados de DRX para o zeólito NaY antes e após o tratamento térmico ( $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ) são mostrados na Figura 6.

**Figura 6:** DRX de zeólita NaY após tratamento térmico.



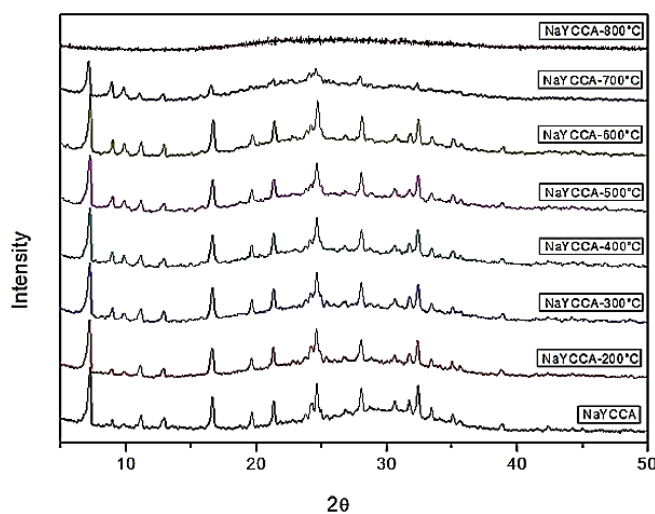
Fonte: Própria da pesquisa.

Nos difratogramas de raios X obtidos após os tratamentos térmicos observados na Figura 6, é possível identificar picos característicos da zeólita Y a partir de um valor de temperatura de 200 a 700 ° C. Em temperaturas acima de 800 ° C, um colapso completo da estrutura cristalina do zeólito Y é observado, tornando-se um material totalmente amorfo. Muitas zeólitas podem ser desidratadas em maiores ou menores graus de alteração estrutural, podem ser subsequentemente desidratadas e, quando completamente desidratadas, sofrem modificações estruturais reversíveis e colapso estrutural [ALI et al., 2011].

#### ***Estabilidade térmica da zeólita (NaYCCA)***

Os resultados de DRX para o zeólito NaYCCA antes e após o tratamento térmico (200 ° C, 300 ° C, 400 ° C, 600 ° C, 700 ° C, 800 ° C) são mostrados na Figura 7.

**Figura 7:** DRX da zeólita NaYCCA após tratamento térmico.

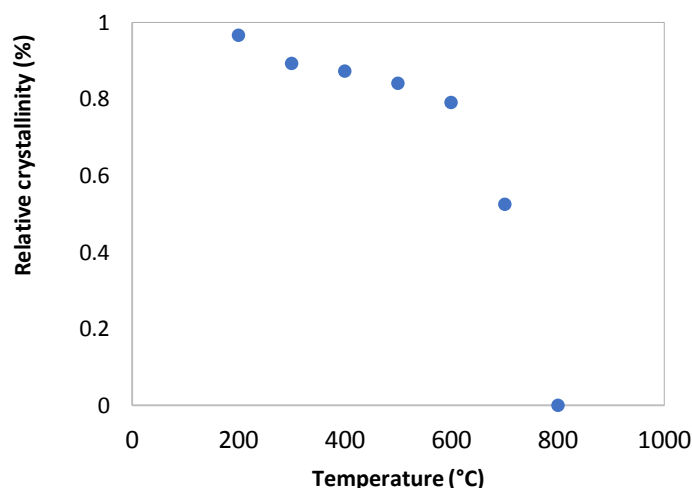


Fonte: Própria da pesquisa.

## Efeito do tratamento térmico na cristalinidade das zeólitas

A Figura 8 mostra o monitoramento da cristalinidade da zeólita NaY em função da temperatura.

**Figura 8:** Cristalinidade da zeólita NaY em função da temperatura.



**Fonte:** Própria da pesquisa.

A cristalinidade relativa do zeólito NaY usando o método convencional é mostrada na Tabela 2.

**Tabela 2:** Cristalinidade relativa da zeólita NaY (método convencional).

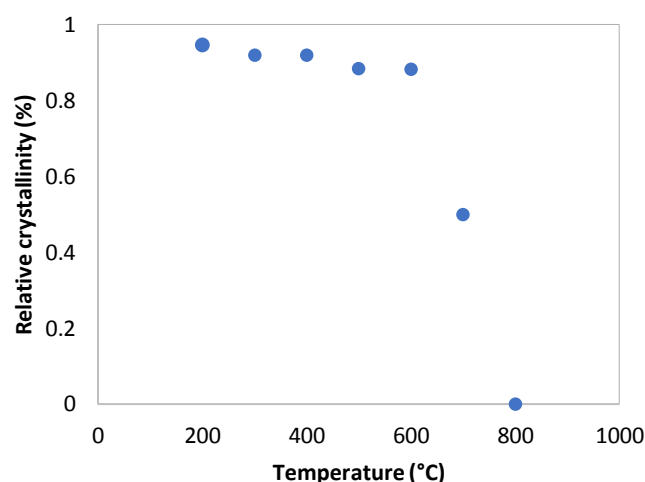
NaY	T (°C)	Cristalinidade Relativa (%)
Etapa 1	200 - 600	20
Etapa 2	600 - 700	30
Etapa 3	>700	100

**Fonte:** Própria da pesquisa.

Na Figura 8 e Tabela 2, podemos observar a perda de cristalinidade devido ao aumento da temperatura, há uma redução de 20% na cristalinidade na faixa de temperatura de 200 a 600 ° C, uma redução mais significativa correspondente à perda de cristalinidade em na faixa de temperatura de 600 ° C - 700 ° C e em temperaturas acima de 700 ° C, essa perda de cristalinidade aumenta até que a perda total de cristalinidade a 800 ° C culmina.

A Figura 9 mostra o monitoramento da cristalinidade da zeólita NaYCCA em função da temperatura.

**Figura 9:** Cristalinidade da zeólita NaYCCA em função da temperatura.



**Fonte:** Própria da pesquisa.

A Tabela 3 apresenta a cristalinidade relativa da zeólita NaYCCA.

**Tabela 3:** Cristalinidade relativa da zeólita NaYCCA.

NaYCCA	T (°C)	Cristalinidade Relativa (%)
Etapa 1	200 – 600	10
Etapa 2	600 – 700	40
Etapa 3	>700	100

**Fonte:** Própria da pesquisa.

A partir dos resultados da Figura 9 e Tabela 3 houve uma redução de 10% na cristalinidade na faixa de temperatura de 200 a 600 ° C, uma diminuição mais significativa onde o material apresentou uma perda de 40% na cristalinidade em relação à faixa de temperatura. 600 - 700 ° C e para temperaturas acima de 700 ° C ocorre 100% de perda de cristalinidade.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, a fonte de sílica (silicato de sódio e cinza da casca de arroz) influencia o preparo da zeólita Y e é um parâmetro determinante no seu preparo.

Os efeitos do tratamento térmico na estrutura da zeólita Y sintetizada com silicato de sódio (NaY) e cinza de casca de arroz (NaYCCA) foram eficientes para comprovar a boa

estabilidade térmica dessas peneiras, nas quais sua estrutura cristalina pode suportar temperaturas de até 700 ° C.

## REFERÊNCIAS

DEY, K. P; GHOSH, S; NASKAR, M. K. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Cerâmica Internacional*, v. 39, p. 2153-2157 2013.

DABBAWALA, A. A; TZITZIOS, V; SUNNY, K; POLYCHRONOPOULOU, K; BASINA G; ISMAIL, I; PILLAI, V; THARALEKSHMY, A; STEPHEN, S; ALHASSAN, S. M. Synthesis of nanoporous zeolite-Y and zeolite-Y/GO nanocomposite using polyelectrolyte functionalized graphene oxide. *Surface and Coatings Technology*, v. 350, p. 369-375, 2018.

TAUFIQURRAHMI, N; MOHAMED, A. R; BHATIA, S. Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 17, p. 012030, 2011.

GIANNETTO G. *Zeolitas*, Edit.; Editorial Innovación Tecnológica, Caracas: 1990.

SUZUKI, Y; WAKIHARA, T; ITABASHI, K; OGURA, M; OKUBO, T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. *Topics in Catalysis*, v. 52, p. 67-74, 2009.

SIMÕES, N. A; NEIVA, L. S; SIMÕES VN, RODRIGUES MGF, Gama L. Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por microondas. *Cerâmica*, v. 58, p. 444-447, 2012.

LANNING, F. C. Plant Constituents, Silicon in Rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 11, p. 435-437, 1963.

HAMDAN, H; MUHID HNM; ENDUD, S; LISTIORINI, E; RAMLI, Z. XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 211, p. 126-131.1997.

KORDATOS, K; GAVELA, S; NTZIOUNI, A; PISTIOLAS, K. N; KYRITSI, A; KASSELOURI-RIGOPOULOU, V. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 189-196, 2008.

DELLA, V. P; HOTZAD, D; JUNKES, J. A; OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Química Nova* 2006, v. 29, p. 1175-1179, 2006.

SILVA, V. J; RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite using rice husk as alternative source of sílica. In 8° International Latin American Conference on Powder Technology, Florianopolis, 2011.

BARBOSA, A. S; DOS SANTOS, E. R. F; NASCIMENTO, R. C, RODRIGUES, M. G. F. Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. V. 73, p. 180-184, 2012.

DE PAULA, G. N; LIMA, L.A, RODRIGUES, M. G. F. SBA-15 molecular sieve using clay as silicon sources. *Materials Science Forum*, v. 798, p. 116-120, 2014.

Lima LA, Menezes VMR, Rodrigues MGF. Use Residue of Bagasse Sugar Cane in Synthesis of Molecular Sieve MCM-41. *Materials Science Forum* 2014; 798: 95-99.

DOS SANTOS, E. R. F; SOUSA, A. B; LEITE, R. C. N; LABORDE, H. M; RODRIGUES, M. G. F. Effects of reduction of percent of template (HMI) and time of static synthesis on the structure of MCM-22 zeolite. *Materials Science Forum*, v. 805, p. 646-650, 2015.

LIMA, L. M; DE MENEZES, V. M. R; RODRIGUES, M. G. F. Rota alternativa de síntese da peneira molecular MCM-41 a partir da argila chocolate B. In 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014.

LIMA, L. A; SCHEIBLER, J. R; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização da peneira molecular mesoporosa do tipo MCM utilizando argila chocolate B como fonte alternativa de sílica. In 24° Congresso Iberoamericano de Catálisis, Medelin, 2014.

DE PAULA, G. M; LIMA, L. A. RODRIGUES, M. G. F. Diferentes fontes alternativas de sílica na preparação da peneira molecular SBA-15. In 58° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bento Gonçalves, 2014.

SEVERO, W. K. G; DE PAULA, G. M; LIMA, E. G; RODRIGUES, M. G. F. Estudo da peneira molecular SBA-15 preparada com pó de vidro como fonte de sílica alternativa. In 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, 2016.

DELLA, V.P; KÜHN, I; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova*, v. 24, p.778-782, 2001.

CHANDRASEKHAR, S; PRAMADA, P. N; MAJEED, J. Effect of calcination temperature and heating rate on the optical properties and reactivity of rice husk ash. *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 7926–7933, 2006.

KRISHNARAO, R. V; SUBRAHMANYAM, J; KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 99–104, 2001.


CHEN, J. M; CHANG, F. W. The chlorination kinetics of rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 2241–2247, 1991.

SUN, L; GONG, K. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 5861-5877, 2001.

CORDEIRO, G. C; TOLEDO, F. R. D; FAIRBAIRN, E. M. R, TAVARES, L. M. M. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, p. 410-418, 2008.

AZAT, S; KOROBEINYK, A. V; MOUSTAKAS, K; INGLEZAKIS, V. J. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*, v. 217, p. 352-359, 2019.





ARAÚJO, A. P. Síntese de membrana zeolítica (filme zeolítico/ $\alpha$ -alumina) visando sua aplicação na catálise. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

ALI, O; HASSAN, I; SHAABAN, A. M; SOLIMAN, S. M; SCEIFELNASSER, K. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of  $Pb^{2+}$  onto unmodified and surfactant-modified zeolite. Separation and Purification Technology, v. 83, p. 38-44, 2011.

# CAPÍTULO 37

## INOVAÇÃO E PATENTES NO BRASIL: UMA ABORDAGEM COM ENFOQUE NO SETOR QUÍMICO

DOI: 10.47402/ed.ep.c202157937966

[Diégina Araújo Fernandes](#), Doutoranda em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, Campus I UFPB

[Edilene Dantas Teles Moreira](#), Doutora em Química, Professora Adjunta do Departamento de Química e Física do Campus II da UFPB

[Elizabeth Almeida Lafayette](#), Doutora em Ciências Farmacêuticas, Professora Adjunta do Departamento de Química e Física do Campus II da UFPB

[Yanna Carolina Ferreira Teles](#), Doutora em Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Medicamentos, Professora Adjunta do Departamento de Química e Física do Campus II da UFPB

### RESUMO

A Propriedade Intelectual consiste na proteção legal de produto ou processo que resulte da capacidade inventiva ou da criatividade humana, com monopólio provisório para sua exploração econômica. A Patente é a forma de proteção adequada para uma nova solução para problemas técnicos específicos dentro de um certo domínio tecnológico. A indústria química tem uma grande importância no contexto econômico brasileiro e mundial, com grande impacto sobre a sociedade uma vez que seus produtos dão suporte a diferentes atividades da economia, como a agroindústria, petroquímica, siderurgia, farmacêutica, indústria têxtil, entre outras. Devido à relevância do setor químico como contribuidor estratégico do desenvolvimento tecnológico do país, o presente trabalho visou realizar um levantamento de informações sobre as patentes depositadas no Brasil, com enfoque no setor químico. Foi realizada uma busca de dados referentes ao depósito de patentes no Brasil, com enfoque no setor químico no período de 1999 a 2019. Para tanto, foi utilizada a plataforma especializada de busca de patentes Orbit Intelligence. Visando embasar a discussão dos dados, realizou-se um levantamento bibliográfico nas bases de dados Scientific Electronic Library Online (SciELO), portal CAPES e Google Acadêmico. De acordo com os dados analisados. Foi possível verificar que o número de depósitos de patentes sofre influência direta da situação econômica e dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento no Brasil. Dentre as subáreas da química com maior número de patentes depositadas no Brasil destacam-se: a Química Básica de Materiais, a Química Orgânica Fina e Química de Macromoléculas e Polímeros. Os dados apontaram as empresas e/ou indústrias químicas Basf, Bayer, Unilever e Procter & Gamble como sendo as que mais depositam patentes do setor Químico no país. A análise das informações sobre os depositantes de patentes no Brasil revelou, ainda, que a produtividade nacional é reduzida, com menor envolvimento de empresas nacionais e de universidades em investir nas inovações e proteger suas descobertas científicas. O estudo ressaltou ainda o problema do *Backlog* na análise dos pedidos de patente no país, com processos que levam atualmente uma média de 10 anos de análise. Visando melhorar tal situação, o INPI, lançou “Plano de Combate ao *Backlog* de Patentes”, com intenção de reduzir o prazo médio de concessão para cerca de 2 anos. Tal medida, juntamente com a manutenção e aumento dos investimentos em pesquisa e inovação tecnológica são o caminho para incrementar a contribuição do setor químico no desenvolvimento socioeconômico do Brasil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Proteção Patentária, Propriedade Industrial, Inovação, Química.

## INTRODUÇÃO


A Propriedade Intelectual consiste na proteção legal de produto ou processo que resulte diretamente da capacidade inventiva ou da criatividade humana, com monopólio provisório para sua exploração, incentivando a pesquisa e a criação, tendo em vista a garantia do reconhecimento e do retorno financeiro ao trabalho inventivo realizado (CATIVELLI & LUCAS, 2016). Uma das principais categorias de proteção é a Propriedade Industrial, que, por sua vez, engloba as modalidades de marca, patente, desenho industrial e indicação geográfica (FERREIRA, 2018).

A Patente é a forma de proteção adequada para uma nova solução para problemas técnicos específicos dentro de um certo domínio tecnológico (MACHADO, 2013). Para que seja caracterizada como uma invenção, no produto ou processo desenvolvido devem haver peculiaridades que não tenham sido exploradas pelos conhecimentos até então existentes, ou seja, pelo estado da técnica de determinado campo da tecnologia (FERREIRA, GUIMARÃES E CONTADOR, 2009).

Obter a concessão de uma patente significa adquirir vantagem competitiva no mercado, uma vez que o titular tem a prerrogativa de, a princípio, impedir que terceiros possam fabricar, utilizar, vender e importar o produto ou processo sem seu consentimento no território onde a patente foi concedida (SILVA E RUSSO, 2018). No Brasil, o órgão responsável por avaliar pedidos e emitir cartas-patente é o Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) (TELES, FERNANDES, FERNANDES, 2019).

No setor de Tecnologia e Inovação, no período 2019-2020, o Brasil realizou o quinto maior investimento em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) como proporção do PIB (1,26%), enquanto a participação das empresas no investimento nacional foi a nona maior (45%). Considerando os resultados dos esforços de P&D, em comparação com outros países, o Brasil ocupa posição intermediária quanto à publicação de artigos científicos e técnicos em jornais de alto impacto e quanto às exportações de alta-tecnologia. Não obstante, é o 13º de 17 países em número de pedidos internacionais de patente (BRASIL, 2020).

A indústria química tem uma grande importância no contexto econômico brasileiro e mundial. O setor químico é um dos que apresentam maior taxa de crescimento, sendo globalmente mais de 4% ao ano, o que lhe dá a quarta posição no ranking das taxas de crescimento setorial. Portanto, o contexto atual demanda das Ciências Químicas um grande



desenvolvimento nos próximos anos, mantendo e incrementando seu caráter funcional (GALEMBECK, 2017).

A tecnologia química tem um grande impacto sobre a sociedade uma vez que seus estudos desempenham um papel fundamental no desenvolvimento (ANTUNES, 2013), dando suporte a diferentes atividades da economia, como a agroindústria, engenharias, petroquímica, siderurgia, farmacêutica, cosméticos, produtos de limpeza, indústria têxtil, entre outras (MIRON, CAVALCANTI & WONGTSCHOWSKI, 2005).


No que diz respeito às invenções no âmbito da química, um mesmo pedido de patente pode se referir, por exemplo, a um determinado processo químico, a(os) produto(s) desse processo, à(s) aplicação(ões) desse(s) produto(s) e a(os) seu(s) intermediário(s) e ao processo de preparação deste(s), desde que esses objetos atendam aos requisitos de patenteabilidade (RODRIGUES, 1998), disponibilizando soluções, melhorias de processos e de qualidade de produtos. A química, portanto, contribui de forma estratégica ao desenvolvimento econômico e tecnológico do país (FERREIRA, 2018).

Apesar do grande esforço realizado pelo Brasil para a consolidação do sistema nacional de inovação, este ainda é insuficiente para colocar o país em uma posição competitiva. O processo de excelência e aprofundamento da pesquisa em química deve ser fortalecido e consolidado em todos os níveis, desde o ensino fundamental até a pós-graduação, incluindo também o setor privado, como fonte inesgotável de novos conhecimentos e tecnologias. Quando protegidos devidamente, as inovações poderão se converter em reais conquistas públicas e retorno social (SINISTERRA et al., 2013).

Devido à relevância do setor químico como contribuidor estratégico do desenvolvimento tecnológico do país, o presente trabalho visou realizar um levantamento de informações sobre as patentes depositadas no Brasil com enfoque no setor químico.

## **METODOLOGIA**

No presente estudo, foi realizado um levantamento de dados referentes ao depósito de patentes no Brasil, com enfoque no setor químico no período de 1999 a 2019. Para tanto, foi utilizada a plataforma especializada de busca de patentes Orbit Intelligence. Os gráficos foram gerados utilizando o software Sigmaplot 10.0. Visando embasar a discussão dos dados de patentes no Brasil, realizou-se um levantamento bibliográfico utilizando os termos “PROPRIEDADE INDUSTRIAL”, “PATENTES” e “INDÚSTRIA QUÍMICA”. A revisão bibliográfica foi desenvolvida com base na análise de artigos científicos ou textos obtidos nas



bases de dados Scientific Electronic Library Online (SciELO), portal CAPES e Google Acadêmico. Artigos e revisões publicados até 2019, em português ou inglês, bem como as legislações pertinentes aos assuntos abordados foram considerados para compor a literatura utilizada para embasar as reflexões apresentadas no presente trabalho.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Atribuições do INPI na concessão de patentes no setor químico*

O INPI, Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, consistem em uma autarquia federal que está vinculada ao Ministério da Economia. Ele foi criado em 1970 com objetivo de aperfeiçoar, disseminar e gerir o sistema brasileiro de concessão e garantia de direito no tocante à propriedade intelectual para a indústria. Dentre os diversos serviços executados pelo INPI, tem-se o registro de marcas, concessões de patentes e as averbações de contratos de franquia e das diversas modalidades de transferência de tecnologia. Considerando que nas últimas décadas, o órgão brasileiro responsável por analisar os pedidos de patentes enfrentou e enfrenta problemas de origem orçamentária, os pedidos de patentes foram diretamente impactados, gerando um acúmulo no número de pedidos (INPI, 2017f, 2017g).

As análises de depósitos de patentes são realizadas pelos INPI em todos os setores da tecnologia. O setor Químico abrange os seguintes domínios tecnológicos: química orgânica fina; biotecnologia; produtos farmacêuticos; química macromolecular, polímeros; química de alimentos; química de materiais básicos; materiais, metalurgia; tecnologia de superfícies, revestimentos; tecnologia de microestruturas, nanotecnologia; engenharia química; e tecnologias de meio ambiente (INPI, 2017g).

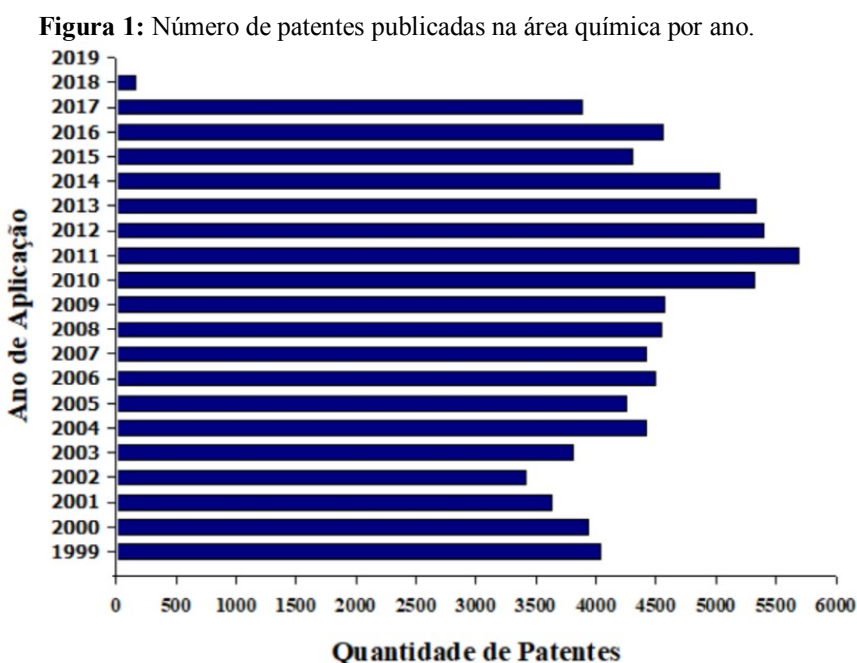
Devido a sua larga abrangência, a indústria química está presente em nosso dia a dia através de produtos que envolvem diversas aplicações. São tintas, embalagens de alimentos, sacolas plásticas, pneus, medicamentos, cabos de fibra ótica, etc. Até chegar ao consumidor final, todos esses materiais envolvem investimentos em pesquisa, geração de empregos e desenvolvimento. As indústrias e empresas que estão ligadas à área química são diretamente relacionadas e impactadas pelo sistema de propriedade intelectual (FERREIRA, 2018).

Em 2017, o INPI publicou novas diretrizes para o exame de pedidos de patentes na área química. As diretrizes complementam as regras gerais de patentes e formalidades observadas pelo órgão para um pedido de patente relacionado à área química. Entre os tópicos tratados, constam as classes de compostos químicos; estereoisômeros; polimorfos; combinações de compostos químicos, entre outros. No caso de pedidos de patentes se referindo ao novo uso de

vários compostos, somente será considerado suficientemente descrito o uso dos compostos que foi efetivamente demonstrado pelo relatório descritivo do pedido de patente, e não é possível extrapolar o novo uso de um único composto para todos os demais, a menos que sejam apresentados testes comprovando uma equivalência de efeito. Estas diretrizes revogam as diretrizes anteriores do INPI para o exame de pedidos de patente nas áreas de Biotecnologia e Farmácia, publicada em 2002 (DIRPA, 2017).

#### *Dados sobre patentes no setor químico no Brasil*

Uma visão geral em termos quantitativos de patentes publicadas na área de química pode ser observada na figura 1. A figura 1 mostra o número de patentes publicadas na área química, nos anos de 1999 a 2019. Pode-se observar um aumento no número de patentes publicadas entre os anos 2010 e 2014, refletindo um aumento no investimento no setor de Pesquisa e Desenvolvimento no país. Após esse período o Brasil passou a enfrentar uma crise econômica e política que resultou na diminuição dos investimentos em Inovação e, conseqüentemente, na diminuição da publicação de patentes no país. É interessante ressaltar que a presente pesquisa foi realizada em Março de 2019, portanto os dados de publicação de patentes dos anos de 2018 e 2019 estão incompletos, visto que a publicação dos pedidos de patente são realizadas 18 meses após a data do depósito.



Fonte: Orbit Intelligence, 2019.

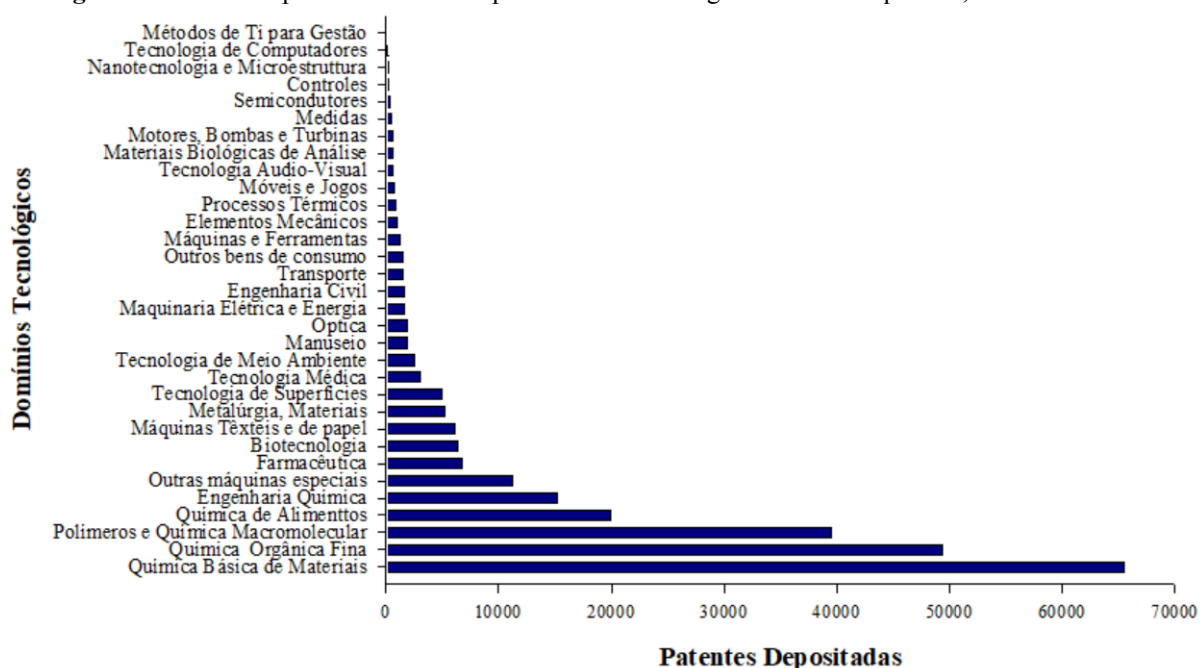
Apesar dos esforços e do crescente aumento no número de publicações de patentes no setor Químico, os números apresentados no último relatório anual da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (WIPO) revelam que, para o Brasil, o número de patentes válidas está



muito aquém dos de países considerados referências em inovação (WIPO, 2018). Isso porque a concessão de patentes no Brasil ainda é algo burocrático e demorado. Em 2018 o Brasil ocupava a 11ª posição na quantidade de patentes concedidas, em um levantamento realizado entre os 20 maiores escritórios de concessão de patentes no mundo em 2017 (WIPO, 2018). De acordo com a Confederação Nacional das Indústrias, a CNI, o maior responsável por este desempenho do Brasil é, sem dúvida, a demora na análise dos processos pelo órgão responsável (ABIQ, 2017).

A figura 2 mostra que as subáreas da química com maior número de patentes depositadas no Brasil são a Química Básica de Materiais, a Química Orgânica Fina e Química de Macromoléculas e Polímeros.


**Figura 2:** Patentes depositadas no Brasil por domínio tecnológico na área de química, até o ano de 2019.



Fonte: Orbit Intelligence, 2019.

Estudo publicado por Sinisterra e colaboradores (2013), através do mecanismo de busca da Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI), evidenciou que, no período de 1998 a 2011, as subáreas da Química de maior depósito de patentes eram a Farmacêutica, a Química Fina e Química de Materiais. Até o ano de 2011, as subáreas de Polímeros e Química de Materiais e Química de Alimentos encontravam-se na quarta e oitava posição de subáreas de maior pedido de patente, da área de Química.

Alterações no perfil de inovações e investimento nas subáreas é notável, elevando a Química Básica de Materiais como a subárea de maior depósito de patentes, chegando a um total de 65.500. Nesse mesmo contexto, houve, também, um maior investimento na área de



Polímeros e Química Macromolecular e em Química de Alimentos, que ficam atrás apenas da Química Orgânica Fina, com 49.354 patentes (Figura 2).

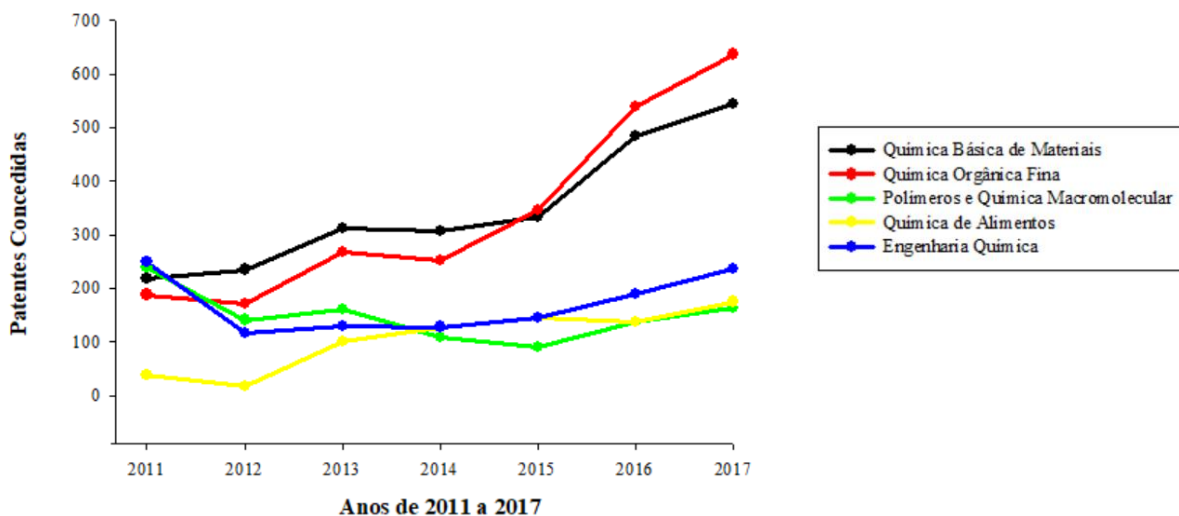
Mudanças econômicas e sociais nos últimos dez anos vêm mostrando um cenário de desenvolvimento científico com a ampliação da importância no desenvolvimento de produtos e tecnologias sustentáveis, que vêm a contribuir no crescente investimento que é observado no número de patentes na área de Polímeros e Química Macromolecular, com cerca de 39.478 patentes.

De acordo com a Agência da Unesp de Inovação – AUIN (2017), a incrementação de novos reagentes para a produção de materiais poliméricos interessantes, através de tecnologias que não produzem resíduos ou liberem resíduos não tóxicos, está dentro das inovações da área da química mais visadas e com solicitações de patentes (AGÊNCIA UNESP DE INOVAÇÃO, 2017).

Segundo a pesquisadora em Ciências de Polímeros da empresa Braskem, Ashley Hanlon, dentre as inovações existentes estão o uso de molécula renováveis de custo competitivo e de novas tecnologias que permita a redução de modificações pós-polimerização. Além disso, tecnologias de polímeros inteligente para inovação em novas embalagens que permitam ao consumidor observar e detectar a deterioração de um determinado produto, fazem parte dos investimentos da empresa, em patentes já concedidas (BRASKEM, 2018).

O crescente investimento na área de Química de Alimentos, é corroborado com os dados do INPI (Figura 3), na concessão de patentes de produção intelectual no Brasil. Entre os anos de 2011 a 2017, evidencia-se uma grande evolução no quantitativo de patentes concedidas, aumentando de 37 e 17 patentes concedidas em 2011 e 2012, para 101, 146 e 175 patentes concedidas nos anos de 2013, 2015 e 2017, respectivamente (INPI, 2018a).

**Figura 3:** Concessões de Patentes de Produção Intelectual, em subáreas de destaque da química, entre 2011 e 2017



Fonte: INPI, 2018a.

É notável ainda, através da Figura 2, que as subáreas de Química de Materiais Básicos e Química Orgânica Fina vêm se mantendo sempre entre as áreas de maior investimento e com número elevados de inovações. Em outro aspecto, é perceptível que houve uma redução no quantitativo de patentes da subárea de Engenharia Química, ao longo dos anos de 2011 a 2017.

No contexto da Química de Alimentos, segundo a Agência de Inovação Tecnológica da Universidade Federal da Paraíba (INOVA/UFPB, 2018), no ano de 2017, a área da indústria alimentícia apresentou destaque no quantitativo de pedidos de patentes depositados, de seis solicitações, em 2016, para 32 em 2017. evidenciando o empenho dos pesquisadores e o interesse em inovação na área.

Modificações nos padrões alimentares e a procura por um estilo de vida mais saudável, com o consumo de produtos alimentícios de maior qualidade, vem crescendo nos últimos anos, o que impulsiona os pesquisadores em inovações tecnológicas na área de química de alimentos. A receptividade dos consumidores a novos produtos e as mudanças nas demandas sociais influenciam nas decisões dos institutos de pesquisa e universidades em investir em pesquisa na área alimentícia, a fim de contribuir com o avanço econômico (RODRIGUES et al., 2013).

Vale salientar a existência da interrelação da química de alimentos com outras áreas de grande investimento. Muitas pesquisas na área alimentícia são beneficiadas pela engenharia química e biotecnologia, as quais estão entre os dez domínios da química que mais possuem investimento em patentes, com 15.167 e 6.360 patentes, respectivamente (figura 1).

Dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI (INPI, 2018b), até o ano de 2017, evidenciam a maior participação do Brasil na concessão de patentes de produção intelectual, com um crescente número de 363 patentes em 2012, para 714 patentes concedidas, no ano de 2017. Apresentando posição atrás dos Estados Unidos que tiveram 1.527 patentes concedidas no Brasil, no ano de 2017.

A química contribui de forma estratégica ao desenvolvimento tecnológico do país e as Instituições de Ensino Superior possuem um amplo conhecimento e mecanismos de formação de pesquisadores com competência científica. A cultura de patenteamento que é implantada desde a graduação, estimula alunos e pesquisadores a desenvolver tecnologias na busca por novos produtos e/ou processos, que garantam um retorno benéfico a sociedade, e contribua, conseqüentemente, para o desenvolvimento do país (CATIVELLI; VIANNA; PINTO, 2019).

Dados do INPI (2018), através dos indicadores de propriedade intelectual, relatam que, no ano de 2017, entre os dez maiores depositantes de patentes de invenção no Brasil, oito foram de universidades públicas federais (6) e estaduais (2) (INPI, 2018c). A liderança no número de patentes depositadas ficou com a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) com 77 depósitos, seguido pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e Universidade Federal da Paraíba (UFPB), com 70, 69 e 66 patentes depositadas, respectivamente.

No contexto de patentes de invenção na área de química, depositadas por Instituições de Ensino Superior, até o ano de 2017, os dados revelam uma diminuição do número de patentes depositadas (INPI, 2018d). Analisando as subáreas da química que mais se destacam na concessão de patentes (tabela 1), é possível verificar uma redução no depósito de patentes, de 394 patentes em 2013, para apenas 40 patentes depositadas em 2017.

**Tabela 1:** Depósitos de Patentes de Invenção de Instituições de Ensino Superior, nas subáreas de maior destaque na Química, entre os anos de 2013 e 2017.

Subáreas de Destaque na Química	Número de Patentes de Invenção Depositadas – Anos				
	2013	2014	2015	2016	2017
Química de Materiais Básicos	40	53	29	31	5
Química Orgânica Fina	55	57	42	38	11
Polímeros e Química de Macromoléculas	21	25	21	9	0
Química de Alimentos	72	57	49	50	7
Engenharia Química	21	39	25	22	2
Produtos Farmacêuticos	114	92	76	50	12
Biotecnologia	71	66	60	37	3
<b>Total</b>	<b>394</b>	<b>389</b>	<b>302</b>	<b>237</b>	<b>40</b>

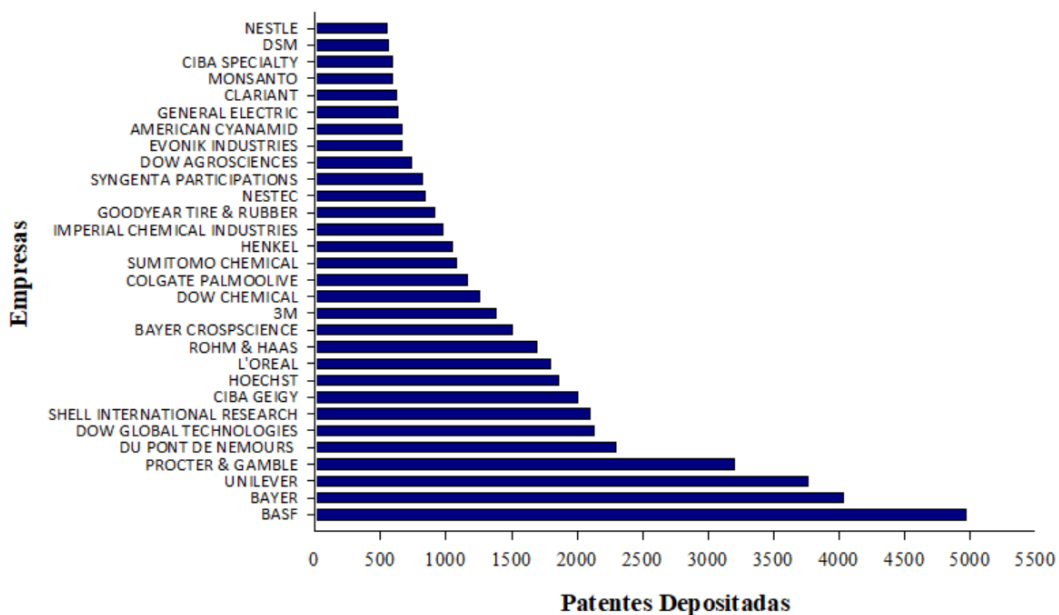
Fonte: INPI, 2018c.

Ao longo dos anos, a subárea de Química Orgânica Fina vem mantendo sempre entre os três domínios tecnológicos da química que mais possuem patentes depositadas. Em análise, realizada por Antunes (2013), os principais depositantes de patentes em Química Orgânica (IPC C07), no Brasil, englobam três empresas não residentes, da França, Estados Unidos (EUA) e Alemanha e seis residentes, nacionais, destacando-se: Petrobras Petróleo Brasil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade de São Paulo, Universidade Estadual de Campinas, Fundação de Amparo à Pesquisa e Universidade Federal de Minas Gerais (ANTUNES, 2013).


Neste cenário, os incentivos da participação das universidades públicas para obtenção de títulos de patentes são impulsionados através de dispositivos legais da Lei nº 13.243/2016, que estimulam ainda mais o desenvolvimento de tecnologias no país (ORTIZ, 2019). Contudo, os escassos recursos financeiros e as dificuldades enfrentadas ao longo do processo de pesquisa até o efetivo depósito e concessão da patente, sustenta a necessidade de elaboração de parcerias de empresas e centros de pesquisas com Instituições de Ensino Superior, para auxiliar nas produções científicas e no depósito de patentes.

Informações interessantes a serem agregadas ao estudo sobre patentes, da área de química, no Brasil, são dados das principais empresas e/ou indústrias químicas que mais investem em patentes no país. A figura 4 mostra que as empresas que mais investem no depósito de patentes no Brasil são Basf, Bayer, Unilever e Procter & Gamble, que juntas somam um total de quase 16 mil patentes depositadas.

**Figura 4:** Principais empresas depositantes de patentes no Brasil, até o ano de 2018.



Fonte: Orbit Intelligence, 2019.



Das empresas em destaque, todas são multinacionais que atuam no mercado brasileiro e investem em inovações tecnológicas, ressaltando a atuação da Basf (Badische Anilin & Soda Fabrik), uma empresa alemã líder mundial na área de química, que possui 4.996 mil patentes depositadas, até o ano de estudo analisado, 2019. A Basf é considerada mundialmente uma empresa de grande contribuição no segmento da química, em liderança tecnológica, com atuação em pesquisas na petroquímica, com plásticos e dispersões de polímeros, pigmentos, resinas e aditivos para aplicações industriais (BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK, 2021).


Dados das maiores depositantes de patentes no Brasil, de 2004 a 2016, evidenciam a empresa Unilever no topo das empresas, com um quantitativo de 4.541 patentes depositadas, seguido pela empresa Basf, com 4.035 patentes (MOURA et al., 2019). Do ano de 2016 até 2018, os dados tornam perceptível a crescente participação da empresa Bayer no depósito de patentes, a qual cresceu no número de patentes depositadas, de 3.771 em 2016, para 4.035 patentes até o ano de 2019. Além disso, mostra a contínua disputa entre as concorrentes Unilever e Procter & Gamble, que apresentaram um total de 3.765 e 3.198 patentes depositadas até o ano de estudo considerado.

A análise das informações sobre as maiores empresas depositantes de patentes no Brasil destaca, ainda, que a produtividade nacional é mais reduzida, com menor envolvimento de empresas nacionais e de universidades em investir nas inovações e proteger suas descobertas científicas.

Estudos apontam que ainda é pequeno o interesse das empresas brasileiras em investir e proteger suas pesquisas no país (CENTURIÓN e QUINTELLA, 2015), o que corrobora a ideia de que é necessário ampliar as cooperações em pesquisa e desenvolvimento, através de maior esforço nacional para aumentar os índices de depósitos de patentes de empresas brasileiras, no país. Segundo Fazzio (2017), a invenção científica está quase sempre ausente na concepção da maioria dos gestores econômicos e, apesar do cenário de crise econômica que o país sustenta, a redução de investimentos no desenvolvimento de pesquisas e na inovação é prolongar ainda mais o problema, no contínuo declínio econômico.

Aliado às supracitadas dificuldades, a análise do pedido de patentes no Brasil consiste em um processo extremamente prolongado. No Brasil, os pedidos de patente demoravam seis anos, em 2003, nove anos em 2008 e até onze anos em 2013 para serem analisadas pelo INPI (BRASIL, 2013). Nesse aspecto podem ser listados alguns fatores que podem contribuir com essa demora. Dentre estes pode-se citar a falta de ferramentas mais modernas para atender a atual demanda dos pedidos e o déficit de funcionários que estejam aptos a analisar tais pedidos



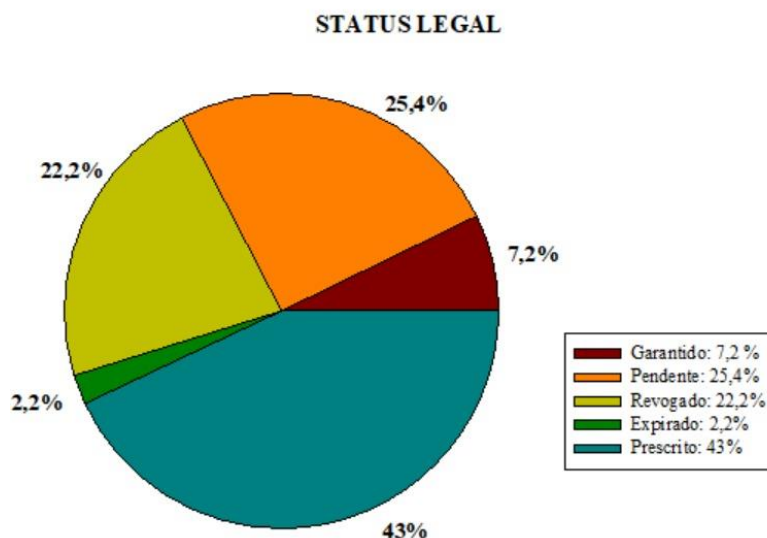


(ARNOLD, 2015-2016). Brodeck (2014) discute o problema e faz um comparativo entre Brasil e Estados Unidos citando que enquanto um examinador de propriedade intelectual e registro de patentes, do órgão norte-americano, analisa 71 processos por ano, um examinador brasileiro é responsável pela análise de 980 processos no mesmo período (BRODECK, 2014).

O INPI tem buscado acelerar o exame de pedidos de patentes, priorizando algumas áreas consideradas importantes e mais relevantes para a sociedade de maneira geral, a exemplo das tecnologias verdes. Nesse sentido, em 2012 o INPI lançou o Programa Piloto de Patentes Verdes. Nessa categoria estão inseridos métodos, materiais e técnicas de geração de produtos que possuam menos impacto ambiental e para ser inserido como tal e ter os trâmites acelerados o pedido tem que envolver tecnologias como energia alternativa, transporte, conservação de energia, gerenciamento de resíduos e agricultura. Além de ter a aceleração do processo, é também, um incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias verdes no Brasil. Em de junho de 2019, o INPI disciplinou esse tipo de pedidos, por meio da Resolução/INPI/Nº239, a qual unifica diversas das modalidades de tramitação de exame prioritários, que inclui os pedidos de patente cujo objeto seja tecnologia verde. Com isso tem-se o tempo médio de processo de decisão de uma patente no Brasil acelerado em cerca de 95%. Para patentes prioritárias, tais como as tecnologias verdes, o tempo médio de análise caiu de 10 anos para 2 anos.

A figura 5 mostra a situação legal das patentes no Brasil, na área de química, no período de 1999 a 2019. A figura 5 mostra as diversas situações legais em que um pedido pode se encontrar. Os dados mostram que quase metade dos pedidos registrados, cerca de 43% acabam prescritos (por falta de pagamento de anuidades, desinteresse por parte dos detentores, etc), 2% expirados e 26% pendentes. Apenas 7% do total de pedidos são garantidos (concedidos).

**Figura 5:** Situação legal das patentes na área química no Brasil.



**Fonte:** Orbit Intelligence, 2019.

Os dados refletem bem o problema da morosidade na concessão de patentes que o Brasil enfrenta, conduzindo ao grande problema que o INPI busca solucionar, o *Backlog*. *Backlog* é o termo utilizado para definir a fila de exames pendentes (GARCEZ, 2017). Barbosa 2013, dá uma definição um pouco mais detalhada:

Para, na verdade, definir um *backlog*, podemos considerar o nível de pedidos que, devido à falta de ação do examinador (ao invés de, por exemplo, da demora do depositante), ficaram pendentes por mais tempo do que a duração pretendida” (BARBOSA, 2013).

De acordo com último relatório de atividades divulgado pelo INPI, enquanto o crescimento do depósito de patentes (de invenção e de modelos de utilidade) aumentou quase 19% nos últimos 20 anos, o número de depósitos pendentes de decisão final cresceu 10,5% apenas na última década. Ainda de acordo com o órgão, em setembro de 2019 o *backlog* do INPI representava 147.743 pedidos de patentes, dentre os quais 25.660 eram da área de Química, 15.020 da área de Engenharia Mecânica, 12.380 da área de Engenharia Elétrica, 8.430 relacionados a Instrumentos e 4.860 de outros setores (FILGUEIRAS *et al*, 2018).

Visando melhorar tal situação, o INPI, anunciou em 2020 o “Plano de Combate ao *Backlog* de Patentes”, o qual implantará medidas para reduzir burocracia, custos e tempo em processos de patentes. Baseado em mudanças de procedimento, as quais visam reduzir os esforços necessários ao exame dos pedidos de patente e ampliar a produção dos servidores, o plano tem como objetivo reduzir o número de pedidos pendentes de decisão em 80% até 2021, além de reduzir o prazo médio de concessão para cerca de 2 anos, a partir do pedido de exame. (INPI, 2021a, 2021b). Essas medidas foram apoiadas por diversas entidades da área de química, a exemplo da Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e

suas Especialidades (Abifina), Associação Brasileira do Agronegócio (ABAG), Associação das Empresas de Biotecnologia na Agricultura e Agroindústria (AgroBio). Tais medidas supracitadas, são na verdade, um estímulo ao depósito de patentes no setor químico, que vê a possibilidade de uma aceleração em seus pedidos (PORTAL DA INDÚSTRIA, 2020).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os dados analisados foi possível verificar a grande relevância do setor químico para contribuir com o desenvolvimento do contexto econômico brasileiro. Foi possível verificar que o número de depósitos de patentes sofre influência direta da situação econômica e dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento no Brasil. Dentre as subáreas da química com maior número de patentes depositadas no Brasil destacam-se: a Química Básica de Materiais, a Química Orgânica Fina e Química de Macromoléculas e Polímeros. Os dados apontaram as empresas e/ou indústrias químicas Basf, Bayer, Unilever e Procter & Gamble como sendo as que mais depositam patentes do setor Químico no país. A análise das informações sobre os depositantes de patentes no Brasil revelou, ainda, que a produtividade nacional é reduzida, com menor envolvimento de empresas nacionais e de universidades em investir nas inovações e proteger suas descobertas científicas. O estudo ressaltou ainda o problema do *Backlog* na análise dos pedidos de patente no país, com processos que levam atualmente uma média de 10 anos de análise. Visando melhorar tal situação, o INPI, lançou “Plano de Combate ao *Backlog* de Patentes”, com intenção de reduzir o prazo médio de concessão para cerca de 2 anos. Tal medida, juntamente com a manutenção e aumento nos investimentos em pesquisa e inovação tecnológica são o caminho para incrementar a contribuição do setor químico no desenvolvimento socioeconômico do Brasil.

## REFERÊNCIAS

ABIQ, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. Introdução. In: \_\_\_\_\_. Pacto nacional da indústria química. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://canais.abiquim.org.br/pacto/introducao.asp>, acessado em 13 de abril de 2021.

Agência de Inovação Tecnológica da Universidade Federal da Paraíba – INOVA/UFPB. Área alimentícia teve destaque entre as patentes de 2017. 2018. Disponível em: <http://www.ufpb.br/inoa/contents/noticias/area-alimenticia-teve-destaque-entre-as-patentes-de-2017>. Acesso em 12 de abril de 2021.

Agência Unesp de Inovação – AUIN. Desenvolvimento de polímeros com interesse tecnológico, 2017. Disponível em: <https://www2.unesp.br/portal#!/noticia/27321/desenvolvimento-de-polimeros-com-interesse-tecnologico/>. Acesso em 12 de abril de 2021.

ANTUNES, A. M. S. Inovação e propriedade industrial e indústria química. Química Nova, São Paulo, vol. 36, n. 10, p. 1491-1496, 2013.

ARNOLD, Fabiola Roxadelli, SANTOS, Christiane Bischof dos, **A concessão de patentes no Brasil: um estudo exploratório**, Núcleo de Pesquisa Acadêmica – NPA, Programa de Apoio à Iniciação Científica – PAIC, FAE Centro Universitário, 2015-2016.

Badische Anilin & Soda Fabrik (2021). Nossos Negócios. Disponível em: <https://www.basf.com/br/pt/who-we-are/organization/business-segments.html>. Acesso em 15 de abril de 2021.

BARBOSA, Denis Borges. A inexplicável política pública por trás do parágrafo único do art. 40 da Lei de Propriedade Industrial. *Denis Borges Barbosa*, ago. 2013. Disponível em: <[http://www.denisbarbosa.addr.com/arquivos/200/propriedade/inexplicavel\\_politica\\_publica.pdf](http://www.denisbarbosa.addr.com/arquivos/200/propriedade/inexplicavel_politica_publica.pdf)>. Acessado em 02 de abril de 2021.

BRASIL. Câmara dos Deputados. *A revisão da Lei de Patentes: inovação em prol da competitividade nacional*. Brasília: Edições Câmara, 2013. Disponível em: <<http://bd.camara.gov.br/bd/handle/bdcamara/14796>>. Acessado em 10 de abril de 2021.

BRASIL, CNI – Confederação Nacional da Indústria. Competitividade Brasil, Brasília, 2020. Disponível em: <[https://fieq.com.br/repositoriosites/repositorio/portalfieg/download/Pesquisas/CompetBrasil\\_2019\\_2020\\_v15.pdf](https://fieq.com.br/repositoriosites/repositorio/portalfieg/download/Pesquisas/CompetBrasil_2019_2020_v15.pdf)> acesso em 13 de março de 2021.

BRASKEM: Proteção de Propriedade Intelectual das Tecnologias em Desenvolvimento. 2018. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/protecao-de-propriedade-intelectual-das-tecnologias-em-desenvolvimento>. Acesso em 14 de abril de 2021.

BRODBECK, Pedro. *Fila no registro de patentes chega a 180 mil e desestimula inovação no país*. Gazeta do povo – Economia. Texto publicado na versão impressa em 09 de RJLB, Ano 3 (2017), nº 3\_\_\_\_\_745\_ setembro de 2014. Disponível em: <<http://www.gazeta-dopovo.com.br/economia/fila-no-registro-de-patentes-chega-a-180-mil-e-desestimula-inovacao-no-pais-ed6scb6pyqg4m3zaaleiwtqha>>. Acessado em 19 de março de 2021.

CATIVELLI, A. S.; LUCAS, E. O. O tema patente no olhar da ciência da informação brasileira. Pesquisa Brasileira em Ciência da Informação e Biblioteconomia, João Pessoa, PB, v. 11, n. 1, p. 001-020, 2016.

CENTURIÓN, Wanusa Campos; QUINTELLA, Rogério, Hermida. Patentes como parte integrante das estratégias de inovação nas empresas inovadoras da rede Petrogas/SE. Anais do 16º Congresso latino-Iberoamericano de Gestão da Tecnologia. Porto Alegre: ALTEC, 2015. Disponível em: <http://altec2015.nitec.co/altec/papers/812.pdf>. Acesso em 16 de abril de 2021.

DIRPA – 2017, **Diretrizes de exame de pedidos de patente**, Aspectos relacionados ao exame de pedidos de patente na área química, Complementação Bloco I (Resolução INPI/PR N° 124/2013 – RPI 2241, de 17/12/2013) e Bloco II (Resolução INPI/PR N° 169/2016 – RPI 2377, de 26/07/2016).

DOU, DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento: Agenda 21. Brasília, 02 Ago. 1992, acessado em 25 de março de 2021.

FAZZIO, Adalberto. Uma breve análise do financiamento da pesquisa no Brasil. Pesquisa ABC. Ed. n° 9, 2017. Disponível em: <https://www.ufabc.edu.br/artigos/uma-breve-analise-do-financiamento-da-pesquisa-no-brasil#:~:text=Dados%20do%20Instituto%20de%20Pesquisa,0%2C5%25%20do%20PIB>. Acesso em: 16 de abril de 2021.

FERREIRA, V.V.R. A valorização das patentes na área de Química. Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2018.

FERREIRA, A.A.; GUIMARÃES, E.R.; CONTADOR, J.C. Patente como instrumento competitivo e como fonte de informação tecnológica. Gestão & Produção, v. 16, n. 2, p. 209-221, 2009.

FILGUEIRAS, Marina; LOPES, Jorge Felipe Veiga Lopes, ASSIS, Fernando Linhares de, TRAVASSOS, Gustavo, FREITAS, Vicente, NONATO, Ana Claudia, ORIND, Vitória e CARVALHO, Sergio Paulino de. Indicadores de Propriedade Industrial 2018./. Rio de Janeiro: Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, 2018.

GALEMBECK, F. Evolução e inovação no setor químico brasileiro: uma visão dos últimos quarenta anos. Química Nova, São Paulo, v. 40, n. 6, p. 630-633, 2017.

GARCEZ Júnior, Sílvio Sobral, MOREIRA, Jane de Jesus da Silveira, **O backlog de patentes no Brasil**: o direito à razoável duração do procedimento administrativo, revista direito gv, São Paulo, v13 n.1, 171-203, 2017, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2317-6172201708>.

INPI, INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. Consulta à base de dados do INPI. Brasília, DF, 2017f. Disponível em: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/LoginController?action=login>, acessado em 16 de março de 2021.

INPI, INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. Indicadores de propriedade industrial. Brasília, DF, 2017g. Disponível em <https://www.gov.br/inpi/pt-br/central-de-conteudo/estatisticas>, acessado em 16 de março de 2021.

INPI, INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/patentes/plano-de-combate-ao-backlog>, acessado em 08 de abril de 2021a.

INPI, INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/patentes/plano-de-combate-ao-backlog/historico-do-plano-de-combate-ao-backlog-de-patentes>, acessado em 10 de abril de 2021b.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL – INPI. Indicadores de Propriedade Industrial: Concessão de patentes do tipo produção intelectual pelo campo tecnológico. Brasília, DF. 2018a. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/acao-a-informacao/dados-abertos/arquivos/documentos/indicadores-de-propriedade-industrial/ipi-concessoes-de-patentes-do-tipo-pi-pelo-campo-tecnologico-correspondente-a-1a-classe-ipc-2018.xls/view>. Acesso em 13 de abril de 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL – INPI. Indicadores de Propriedade Industrial: Concessão de patentes do tipo produção intelectual por país. Brasília,



DF. 2018b. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/aceso-a-informacao/dados-abertos/arquivos/documentos/indicadores-de-propriedade-industrial/ipi-concessoes-de-patentes-do-tipo-pi-por-pais-2018.xls/view>. Acesso em 13 de abril de 2021.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL - INPI. Indicadores de Propriedade Industrial 2018. Rio de Janeiro, 2018c. Disponível em: [https://www.gov.br/inpi/pt-br/central-de-conteudo/estatisticas/arquivos/pagina-inicial/indicadores-de-propriedade-industrial-2018\\_versao\\_portal.pdf](https://www.gov.br/inpi/pt-br/central-de-conteudo/estatisticas/arquivos/pagina-inicial/indicadores-de-propriedade-industrial-2018_versao_portal.pdf). Acesso em 16 de abril de 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL – INPI. Indicadores de Propriedade Industrial: Depósito de patentes de inovação de instituições do ensino superior residentes pelo campo tecnológico. Brasília, DF. 2018d. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/aceso-a-informacao/dados-abertos/arquivos/documentos/indicadores-de-propriedade-industrial/ipi-depositos-de-pi-de-instituicoes-de-ensino-superior-residentes-pelo-campo-tecnologico-2018.xls/view>. Acesso em 13 de abril de 2021.

MACHADO, S.P. A política de inovação e a formação do químico. *Química nova*, v. 36, n. 6, p. 911-913, 2013.

MIRON, M.V.G.; CAVALCANTI, F.C.B.; WONGTSCHOWSKI, P. Inovação tecnológica e produção no setor químico, *Química nova*, v. 28, 2005.

MOURA, Ana Maria Mielniczuk; GABRIEL JUNIRO, Rene Faustino; MAGNUS, Ana Paula Medeiros; BOCHI, Fernanda dos Santos; SCARTASSINI, Verônica Barboza. Panorama das patentes depositadas no Brasil: uma análise a partir dos maiores depositantes de patentes na base derwent innovations index. *Brazilian Journal of Information Studies: Research Trends*. V. 13, n. 2, p. 59-68, 2019.

ORTIZ, Rodrigo Meireles. Análise quantitativa do desempenho das universidades públicas no depósito de patentes de invenção no Brasil. *Revista de Propriedade Intelectual – Direito Contemporâneo e Constituição – PIDCC*. V. 13, n. 2, p. 203-221, 2019.

PORTAL DA INDUSTRIA, <https://noticias.portaldaindustria.com.br/noticias/politica-industrial/mesmo-com-pandemia-acumulo-de-pedidos-de-patentes-reduz-41/>, Publicado em 23 de setembro de 2020, acessado em 10 de abril de 2021.


RODRIGUES, A.O. A nova lei de patentes, a indústria química e a universidade. *Química nova*, v. 21, n. 2, 1998.

RODRIGUES, Luiza Sidônio; CAPANEMA, Luciana Xavier de Lemos; GUIMARÃES, Diego Duque; CARNEIRO, João Vitor Amaral. Inovação na indústria de alimentos: importância e dinâmica no complexo agroindustrial brasileiro. *Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES Setorial*, n. 37, p. 333-370, 2013.

RUSSO, S.L.; SILVA, W.V.R. Aspectos gerais do sistema de propriedade intelectual no Brasil. *Propriedade intelectual, tecnologias e inovação*, Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual, Aracaju, 2018.

SINISTERRA, R.D.; SPEZIALI, M.G.; GUIMARÃES, P.P.G.; SILVA, A.M. Panorama de propriedade intelectual, transferência de tecnologia e inovação da química brasileira e a comparação com os países do BRIC. *Química nova*, v. 36, n. 10, p. 1527-1532, 2013.





TELES, Y.C.F.; FERNANDES, D.A.; FERNANDES, M.M.M.S. Inovação e patentes no Brasil: Uma abordagem com enfoque no setor farmacêutico. IV CONAPESC, 2019.

WIPO, 2018. World Intellectual Property Indicators 2018. Geneva: World Intellectual Property Organization. Acessado em 28 de março de 2021.

# CAPÍTULO 38

## CONSTITUINTES QUÍMICOS E ATIVIDADE LARVICIDA FRENTE *Aedes Aegypti* DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE *CITRUS LIMETIOIDES* TANAKA (LIMA)

[Ana Patrícia Matos Pereira](#), Mestrado em Saúde e Ambiente, UFMA  
[Paulo Victor Serra Rosa](#), Especialização em Gestão Hospitalar e Auditoria em Serviços de Saúde, INEX

[Liane Batista da Cruz Soares](#), Enfermeira, Hospital Universitário, UFMA

[Ari Pereira de Araújo Neto](#), Doutorado em Biotecnologia, UFDP

[Ricardo Teixeira de Sousa](#), Especialização em Citologia Clínica, Laboratórios LabMed e Biosau

[Yramara de Araújo Silva](#), Bacharelado em Farmácia, Centro Universitário UniFacid

[Thayson Rodrigues Lopes](#), Mestrado em Biotecnologia, SEDUCMA

[Gustavo Oliveira Everton](#), Doutorado em Química, UFMA

### RESUMO


Este estudo teve por objetivo avaliar o perfil químico e a atividade larvicida do óleo essencial (OE) das folhas de *Citrus limettoides* Tanaka frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*. O OE foi extraído por hidrodestilação a 100°C por 3h, com caracterização química através de Cromatografia Gasosa acoplada e espectrometria de massas (CG-EM). No ensaio de toxicidade foi verificada a mortalidade *Artemia salina* Leach para ação do óleo essencial pelo método Reed & Muench e a mortalidade das larvas de *Aedes aegypti* pelo método de Probit. O ensaio de toxicidade avaliou a letalidade do OE frente ao *Aedes aegypti* obtendo uma CL<sub>50</sub> de 199,5 mg L<sup>-1</sup>, sendo classificado como moderadamente tóxico. A atividade larvicida do OE apresentou a CL<sub>50</sub> de 30,45 mg L<sup>-1</sup>, classificado como ativo. Os resultados obtidos indicam que o OE estudado dispõe de constituintes químicos que apresentam atividade larvicida satisfatória, demonstrando-se eficiente no combate e controle das larvas *Aedes aegypti*.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Citrus limettoides*; Larvicida; Toxicidade

### INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, os estudos sobre o uso e a terapêutica dos produtos vegetais estão em evidência, visto que desempenham um importante papel no desenvolvimento de medicamentos fitoterápicos. Dos medicamentos aprovados entre 1981 e 2014 para uso clínico, 26% eram produtos naturais ou derivados e 13% apresentavam grupamento farmacofórico de origem natural (NEWMAN & CRAGG, 2012).

As plantas medicinais constituem uma importante fonte de recursos terapêuticos, conforme atestam diversos medicamentos provenientes de substâncias de origem vegetal ou




inspirados em seus farmacóforos. Dessa forma, a utilização de produtos naturais para o tratamento e prevenção de doenças vem, cada vez mais, ganhando consumidores em todo mundo, não somente pelo poder curativo, mas também pelo custo acessível quando comparados aos medicamentos alopáticos (MENDES et al., 2018).

Dentre esses produtos estão os óleos essenciais com propriedades medicinais amplamente discutidas no meio científico. Estes se originam do metabolismo secundário das plantas, sendo extraídos de flores, botões, folhas, ramos, cascas, sementes, frutos, raízes e rizomas (SARTO & JUNIOR, 2014). Por serem lipofílicos, seus constituintes podem integrar-se às estruturas da membrana celular, causando alterações na permeabilidade, inativação de componentes intracelulares e de enzimas. Os componentes majoritários dos óleos essenciais (OEs) podem não ser o único fator responsável pela atividade inerente aos OE, mas as interações entre esses e os constituintes menores nos óleos essenciais também são importantes (CHOUHAN et al., 2017).

Possuem ainda diversas propriedades como antimicrobianas, antioxidantes, antissépticas e larvicida, essas propriedades estão relacionadas aos seus constituintes químicos, o constituinte em maior quantidade irá ditar a propriedade que o OE irá possuir (SOARES et al., 2016; XU et al., 2019; DE ALBUQUERQUE et al., 2020). Além disso, possuem eficácia em pequenas concentrações, grande biodegradabilidade e biocompatibilidade o que faz com que possam ser agregados a outros compostos (DA SILVA et al., 2020).

Recentemente, a incidência de doenças causadas por arbovírus apresentou um aumento global considerável que está associado a fatores como dispersão mais rápida e geograficamente mais extensiva dos vírus em razão do crescimento intensivo dos sistemas de transporte globais, adaptação dos vetores à urbanização crescente, incapacidade de conter a população de mosquitos e alterações em fatores ambientais (GOULD et al., 2017).

O *Aedes aegypti* é geralmente conhecido como vetor para arbovírus responsável pela transmissão da Dengue, Zika e Chikungunya, sendo a dengue endêmica em grande parte do mundo, tornando-se um grave problema de saúde pública. Este mosquito vive em média 30 dias e a fêmea após o repasto sanguíneo, deposita entre 150 a 200 ovos, que, após a eclosão, gera as larvas que passam por quatro fases evolutivas (L1 a L4) e posteriormente transformam-se em pupa que dará origem ao mosquito adulto. Em condições favoráveis a transição ocorre em média de sete a dez dias (TAKAGI et al., 2020).



Em termos epidemiológicos, os vírus do tipo dengue, pertencentes a família Flaviviridae (gênero Flavivirus) são responsáveis por 8 de cada 10 casos de arboviroses no país, podendo produzir surtos epidêmicos esporádicos ou até mesmo, grandes epidemias. Dentro do grupo do vírus Dengue, 4 sorotipos distintos são encontrados: DENV-1 DENV-2, DENV-3 e DENV-4, os quais são antigênica e filogeneticamente distintos. Estes sorotipos possuem o mesmo mecanismo de transmissão e causam doença humana com manifestações clínicas semelhantes (IQBAL et al., 2020). No Brasil, estudos apontaram que a partir da década de 90 houve expansão da circulação do vírus para cerca de 20 estados brasileiros, o que acarretou em um aumento da disseminação da dengue (MOURA et al., 2021).

Em vista disso, se faz necessário a busca por alternativas efetivas no controle do vetor. Dentre os OEs com propriedades larvicidas destaca-se *Citrus limettioides* Tanaka, mais conhecida por lima-da-pérsia pertence à família Rutaceae e é originária do Norte da Índia, sendo cultivada comercialmente em vários países, especificamente em regiões tropicais quentes e temperadas. Além da sua aplicação na indústria cosmética e de materiais de limpeza, possui propriedades importantes como atividade antimicrobiana, antioxidante e anticâncer, as propriedades larvicidas são pouco estudadas (FARAHMAND et al., 2014; JANOTI et al., 2014; JAYAPRAKASHA et al., 2013). Dessa forma, objetivou-se com a presente pesquisa avaliar a composição química, toxicidade e o potencial larvicida e inseticida do OE de *Citrus limettioides* Tanaka para o controle de *Aedes aegypti*.

## **METODOLOGIA**

### **MATERIAL VEGETAL**

Foram coletadas folhas de *Citrus limettioides* Tanaka no município de São Luís (MA). As amostras foram depositadas no Herbário Ático Seabra da Universidade Federal do Maranhão. Após a coleta, as espécies vegetais foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA).

### **EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL**

Para a extração do OE foi aplicada a técnica de hidrodestilação com um extrator de vidro Clevenger acoplado a um balão de fundo redondo acoplado a uma manta aquecedora elétrica como fonte geradora de calor. Foram utilizados 100g do material vegetal, adicionando-se água destilada (1:10). O processo foi conduzido a 100°C durante 3 h e o OE extraído foi coletada. Cada OE foi seco por percolação com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e centrifugado. Essas

operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C. Posteriormente submetidas às análises.

## ANÁLISES QUÍMICAS


Os constituintes do óleo essencial foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foi dissolvido 1,0 mg da amostra em 1000 µL de diclorometano (pureza 99,9%). As condições de análise foram as seguintes: Método: Adams. M; Volume injetado: 0,3 µL; Coluna : Capilar HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano ) (Equivalente DB-5MS ou CP-Sil 8CB LB/MS), nas dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); Gás de arraste : He (99,9995); 1,0 mL.min<sup>-1</sup>; Injetor: 280 °C, modo Split (1:10); Forno : 40 °C (5,0 min.) até 240 °C numa taxa de 4 °C min<sup>-1</sup>, de 240 °C até 300 °C (7,5 min) numa taxa de 8 °C.min<sup>-1</sup>); t<sub>R</sub> = 60,0 min; Detector : EM; EI (70 eV); Modo varredura (0,5 seg scan<sup>-1</sup>); Faixa de massas: 40 – 500 daltons (uma); Linha transferência: 280 °C.; Filamento: desligado 0,0 a 4,0 min; Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos na amostra utilizou-se o programa AMDIS (*Automated Mass spectral Deconvolution Mass & Identification System*).

## TOXICIDADE

Em um recipiente retangular, com uma divisória contendo orifícios de aproximadamente 0,02 cm de espessura espaçados por 0,5 cm e distribuídos uniformemente, foram adicionadas soluções salinas artificiais (60 g L<sup>-1</sup> de água destilada) (60 g de sal marinho/ 1L de água destilada).

O recipiente foi colocado dentro de uma incubadora iluminada por uma lâmpada fluorescente, com aeração. De um lado deste recipiente, foram adicionados cerca de 64 mg de cistos *Artemia salina* Leach, tendo em vista que eles não cruzaram a divisória. A parte do sistema contendo cistos foi coberta com papel alumínio, de modo que os organismos, ao nascer, foram atraídos pela luz do outro lado do sistema, forçando-os a atravessar a partição. Este procedimento visa homogeneizar as condições físicas dos organismos de teste. A incubação foi realizada por um período de 48h. Durante todo o teste a temperatura foi monitorada.

Para a avaliação da letalidade de *Artemia salina* Leach, foi preparada uma solução salina estoque de cada OE na concentração de 10.000 mg L<sup>-1</sup> e 0,02 mg de Tween 80 (tenso ativo). Alíquotas de 5, 50 e 500 µL desta foram transferidas para tubos de ensaio e completados com solução salina já preparadas anteriormente até 5 mL, obtendo-se no final concentrações de 10, 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, onde



dez larvas na fase náuplio foram transferidas para cada um dos tubos de ensaio. Para o controle do branco utilizou-se 5 mL da solução salina, para o controle positivo  $K_2Cr_2O_7$  e para o controle negativo 5 mL de uma solução  $4 \text{ mg L}^{-1}$  de Tween 80. Após 24 horas de exposição, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco. Adotou-se o critério estabelecido por (DOLABELA, 1997).

### ATIVIDADE LARVICIDA

Os ovos *Aedes aegypti* foram coletados na Universidade Federal do Maranhão, Campus Bacanga em São Luís/MA, através de armadilhas denominadas ovitrampas. Estas consistem de baldes marrons (500 mL), de polietileno, com 1 mL de levedura de cerveja e 300 mL de água corrente e inserida duas palhetas de Eucatex para a ovoposição do mosquito. As armadilhas foram inspecionadas semanalmente para a substituição das palhetas e recolhimento dos ovos e encaminhados para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA) do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão – UFMA.

Inicialmente, os ovos do *Aedes aegypti* foram colocados para eclodir a temperatura ambiente em um aquário circular de vidro contendo água mineral. A identificação da espécie seguiu a metodologia proposta por (FORATTINI, 1962). As larvas obtidas foram alimentadas com ração de gato conforme a metodologia de Silva et al. (1995) até atingirem o terceiro e quarto estágio, idade em que foram feitos os experimentos.

Os testes para atividade larvicida foram realizados de acordo com a metodologia adaptada proposta por (SILVA et al., 2006). Inicialmente, uma solução mãe de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do OE foi preparada e diluída em 2% de solução DMSO. Foram preparadas cinco diluições nas concentrações 10, 20, 50, 70 e  $90 \text{ mg L}^{-1}$ . 10 larvas foram adicionadas em cada concentração na proporção de 1 mL/larva.

Todos os testes foram realizados em triplicata e como controle negativo uma solução formada por DMSO 2%, e como controle positivo, uma solução de temephos (O,O',O'-tetramethyl O,O'-tiodi-p-phenylene bis (fosfotiolato) a 100 ppm, equivalente à concentração utilizada pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) para o controle de larvicida do vetor, além de Novaluron ( $\pm$ -1-[3-cloro-4-(1-1-3-trifluoro-2-trifluorometoxiethoxy) fenil-3-(2,6-difluorobenzoyl) ureia a  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ , dose adotada pela ureia adotada pelo Ministério da Saúde, que indica por quem na faixa de 0,01 a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Após 24 horas, a contagem de vivos e mortos foi realizada, e as larvas que não reagiram ao toque foram consideradas mortas após 24



horas do início do experimento. A análise estatística dos dados para o teste de toxicidade foi realizada de acordo o método de (FINNEY, 1952).

## POTENCIAL INSETICIDA *IN SÍLICO*

Para a análise das propriedades inseticidas dos constituintes químicos do OE foi utilizado o software PASS online®. Foram obtidas previsões simultâneas de múltiplas atividades biológicas antivirais com base na estrutura dos compostos orgânicos obtidos no PubChem, sendo classificado como índices Pa (probabilidade "de ser ativo") e Pi (probabilidade "de ser inativo") (SRINIVAS et al., 2014).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CONSTITUINTES QUÍMICOS

A Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) identificou os constituintes químicos, sendo os majoritários: linalol (48,14%) e  $\alpha$ -terpineol (18,15%).

O composto químico linalol é confirmado como constituinte majoritário do OE por Courant et al. (1994) que ao extraí-lo das folhas de *C. limettioides* Tanaka proveniente de três cidades do Estado de Goiás, obtiveram através da CG/EM um teor do constituinte que variou de 36,88 a 45,15%. Ainda nesse mesmo estudo, notou a presença do composto químico  $\alpha$ -terpineol entre 8,16 e 14,77%.

Os teores de linalol (48,14%) e  $\alpha$ -terpineol (18,15%) relatados neste estudo tornam-se significativos ao compararmos com Gautschi (1981) que extraiu o OE das folhas de *C. limettioides*, onde obtiveram o linalol (2,12%) e terpineol (4,16%) como constituintes majoritários da sua amostra.

Em outro estudo, Higham (2020) ao avaliar a composição química do OE de *C. limettioides* obtido a partir da prensagem a frio das cascas do fruto, observaram teores de linalol (0,53%) e  $\alpha$ -terpineol (0,23%), tornando significativos os teores desses compostos encontrados neste estudo.

O linalol é um monoterpeneo, presente em diversas plantas aromáticas, como bergamota (*Citrus bergamia*) e manjeriço (*Ocimum basilicum* L.). Possui algumas atividades biológicas já descritas, entre elas podem-se destacar a atividade antibacteriana, antifúngica, repelente de insetos, gastroprotetora e também cicatrização de feridas (KLEIN et al., 2013; LIMA et al., 2017; SILVA, 2018; TORRES-ESTRADA et al., 2020), sendo assim, evidencia-se a

importância do estudo do OE extraído de *Citrus limettioides* Tanaka como uma fonte natural significativa de linalol tanto para aplicações biológicas quanto para as indústrias em geral.

## TOXICIDADE

A Tabela 2 apresenta a mortalidade de *Artemia salina* Leach com o cálculo da Concentração Letal 50% (CL<sub>50</sub>) e classificação do perfil de toxicidade.

**Tabela 2:** Mortalidade *Artemia salina* Leach para ação do óleo essencial pelo método Reed&Muench

Log C	Mortality	Log Intersecção das curvas	CL <sub>50</sub> mg L <sup>-1</sup>	Classificação
3,00	100			
2,90	90			
2,78	70			
2,60	50	2,36	199,5	Moderamente tóxico
2,30	40			
2,00	30			
1,70	20			
1,00	10			

Fonte: Autor (2021)

De acordo com a Tabela 2, é possível observar que a interseção das curvas ocorreu em 2,36 e CL<sub>50</sub> em 199,5 mg L<sup>-1</sup> e segundo critério de Dolabela (1997) referente a toxicidade de produtos naturais, o OE em estudo é classificado como moderadamente tóxico, logo, suas aplicações podem ser relativamente aceitáveis, visto que, óleos com toxicidade elevada não são recomendados para aplicações biológicas.

É importante destacar que, estudos relacionados à toxicidade de espécies vegetais têm grande valor científico, pois sustentam informações sobre a qualidade do ambiente ou parte dele, proporcionando assim determinar qual a concentração letal de um certo produto (BOTELHO et al., 2010). No entanto, os estudos na literatura referentes a toxicidade pelo bioensaio de *Artemia salina* Leach frente ao OE de *C. limettioides* Tanaka ainda se encontram escassos e pouco divulgados.

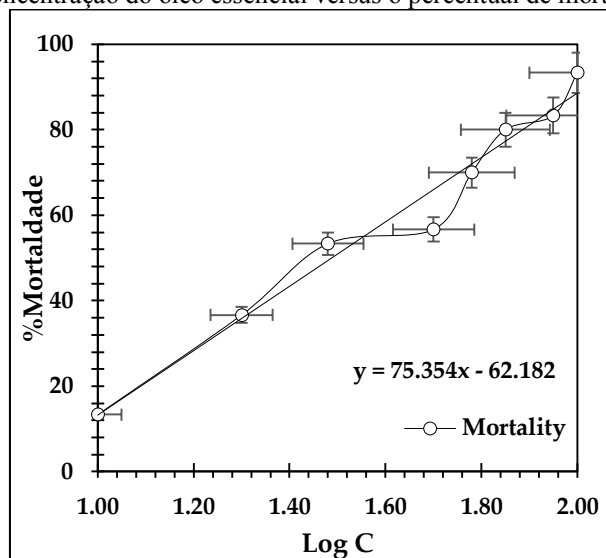
Assim, os resultados foram comparados a estudos referentes a toxicidade que apresentam o linalol como constituinte majoritário. Ferreira et al. (2020) ao realizarem a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM), observaram o linalol como composto químico majoritário do OE de *Aniba rosaeodora* Ducke e através do bioensaio com *Artemia salina* L. obtiveram CL<sub>50</sub> de 282 mg L<sup>-1</sup>, classificando OE como atóxico.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Fujiwara et al. (2017), que verificaram a não toxicidade do linalol frente ao microcrustáceo *Artemia salina* através do ensaio de toxicidade, apresentando CL<sub>50</sub> 275,2 µg mL<sup>-1</sup>.

## ATIVIDADE LARVICIDA

A Figura 1 apresenta a representação gráfica do logaritmo da concentração do OE em função da mortalidade das larvas de *Aedes aegypti*.

**Figura 1:** Logaritmo da concentração do óleo essencial versus o percentual de mortalidade frente *Aedes aegypti*



Fonte: Autor (2021)

Através da Figura 1, foi observada a mortalidade de 12,53 % das larvas no log da concentração 1,00 a equação obtida foi  $y = 74,354x - 62,182$ . Observa-se na Figura 1 os pontos que relacionam o log da concentração e a taxa de mortalidade encontrados experimentalmente. Através das análises dessa relação chegou-se a uma equação geral buscando prever o comportamento do óleo frente as larvas.

A Tabela 2 apresenta a mortalidade das larvas de *Aedes aegypti* nas concentrações do OE testadas com cálculo da  $CL_{50}$  e parâmetros estatísticos pelo método de Probit

**Tabela 2:** Mortalidade *Aedes aegypti* para ação do óleo essencial pelo método Probit

Log C	Mortality	$CL_{50}$ mg L <sup>-1</sup>	$CL_{90}$ mg L <sup>-1</sup>	$\chi^2$	$\sigma$	$R^2$
1,00	13,3					
1,30	36,7					
1,48	53,3					
1,70	56,7					
1,78	70,0	30,45	87,46	1,000	0,403	0,936
1,85	80,0	(23,04- 40,51)	(77,51- 94,97)			
1,95	83,3					
2,00	93,3					
2,08	96,7					

Fonte: Autor (2021)

Através da Tabela 2 foi possível observar que o OE de *C. limettiodes* apresentou  $CL_{50}$  de 30,45 e  $CL_{90}$  de 87,46 frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*. Apesar de WHO et al.

(2018), não estabelecer uma faixa de concentração padrão para determinar a eficácia da atividade larvicida de produtos naturais, Cheng, et al. (2003) relata que a atividade larvicida do OE é ativa quando a  $CL_{50} < 100\mu\text{g.mL}^{-1}$ , altamente ativa quando a  $CL_{50} < 50\mu\text{g.mL}^{-1}$  e inativa quando a  $CL_{50} > 100\mu\text{g.mL}^{-1}$ . Desta forma a atividade larvicida do OE em estudo é classificada como ativa e seu potencial de aplicação é incentivado.

Quando um OE possui atividade larvicida, esta é atribuída aos constituintes majoritários presentes no OE e este apresentou como constituintes majoritário o linalol (48,14%) e  $\alpha$ -terpineol (18,15%). A literatura confirma o potencial biológico desse OE. Vasudeva & Sharma, (2012) confirmaram atividade fungicida de OE de *C. limettiodes*. Lopes et al. (2017) em seu estudo, relataram atividade alelopática de *C. limettiodes*. Farahmand et al. (2014), observaram atividade antimicrobiana do OE de *C. limettiodes*, frente a *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* e *Escherchia coli*. Jayaprakasha, et al. (2013) relataram atividade antiproliferativa do OE de *C. limettiodes* em células de câncer de cólon.

Ainda, a atividade larvicida também é aparente em outras espécies do gênero *Citrus*. Oliveira (2013) ao avaliar a atividade larvicida frente as larvas em terceiro estágio do *Aedes aegypti* do OE extraído das cascas de *Citrus limon* confirmou o potencial dessa espécie de *Citrus* apresentando a  $CL_{50}$  de  $90\mu\text{g mL}^{-1}$ . Sousa et al. (2019) ao analisarem atividade larvicida do OE de três espécies de *Citrus* frente a larva do *Aedes aegypti* confirmou o potencial larvicida dos três OE e atribuiu o potencial larvicida aos seus constituintes majoritários presentes nos OE's.

Rattan (2010) afirma que os OE's e seus constituintes afetam os processos bioquímicos, que especificamente perturbam o equilíbrio endócrino dos insetos, eles podem ser neurotóxicos ou podem atuar como reguladores de crescimentos de inseto, interrompendo o processo normal de morfogênese e esse modo de ação neurotóxica ocasiona em artrópodes hiperatividade seguido por hiperexcitação levando rapidamente à queda e imobilização. Pandey, et al. (2013) relata que o linalol, presente no OE em estudo, é um exemplo de um terpenóide que opera em conjunto com outros compostos no sistema colinérgico de insetos promovendo a rápida quebra do sistema nervoso.

Furtado et al. (2005) confirmou a atividade larvicida para o linalol, eugenol e limoneno, evidenciando que os componentes terpênicos, álcoois e aldeídos dos óleos essenciais são os principais responsáveis pela atividade larvicida. Simas et al. (2004) ao pesquisarem produtos naturais no controle da dengue identificaram diversas classes de terpenos como os compostos

$\alpha$ - pineno,  $\beta$ -pineno, linalol e eugenol e ressaltaram que algumas características estruturais químicas são importantes para a atividade biológica e destacaram quanto a importância da lipolicidade de terpenos para a atividade larvicida em *Aedes aegypti*, pois quanto maior a lipofilicidade maior será a penetração no tegumento do inseto. Nascimento & Reis (2016), relatam que o efeito inseticida pode ser decorrente de um somatório de substâncias presentes, que apesar de se encontrarem em concentrações menores, também possuem atividade inseticida.

De acordo com Dias & Moraes (2014), o potencial tóxico dos OE's e os seus compostos frente ao *Aedes aegypti* pode variar significativamente de acordo com os fatores intrínsecos e extrínsecos, espécies de plantas, partes de plantas, idade de fabricação, quimiotipos e as condições geográficas (tal como temporada de ocorrência, precipitação, porcentagem de umidade, temperatura, luz solar, e altitude), em que a planta foi recolhida, a fonte de larvas, e os métodos utilizados, em geral, para induzir diferentes respostas larvais. A melhor forma de erradicar o mosquito transmissor da dengue é através do uso de larvicida em seus locais de reprodução, há relatos que os mosquitos atualmente já possuem resistências aos inseticidas sintéticos, destacando que os óleos essenciais de muitas plantas são por natureza tóxicas para o vetor e menos agressor ao meio ambiente (ASSUNÇÃO et al., 2013).

### ATIVIDADE INSETICIDA


A Tabela 3 apresenta o percentual de atividade (Pa) e inatividade (Pi) individual dos constituintes químicos linalol e terpineol isolados e dentro da composição do OE (Pa<sub>OE</sub> e Pi<sub>OE</sub>) para uso em modelo *Aedes aegypti*.

**Tabela 3:** Percentual de atividade de linalol e  $\alpha$ -terpineol como inseticidas em modelo *Aedes aegypti*

Constituinte	Estrutura canônica	Pa	Pi	Pa <sub>OE</sub>	Pi <sub>OE</sub>
Linalol	<chem>CC(=CCCC(C)(C=C)O)C</chem>	0,4360	0,0050	0,2099	0,0024
$\alpha$ -Terpineol	<chem>CC1=CCC(CC1)C(C)(C)O</chem>	0,3270	0,0130	0,0594	0,0024

Fonte: Autor (2021)

De acordo com os dados obtidos no Pass Online e apresentados na Tabela 3, pode-se observar que os constituintes isolados apresentaram uma previsão de potencial maior do que a encontrada para o OE, visto que, a análise do potencial dentro do OE leva em consideração a porcentagem em que esses constituintes são encontrados no OE. Ainda, observou-se um eficiente potencial inseticida do linalol em 20,99 % presente no OE de *C. limettioides* e



observou o potencial de 5,94% do  $\alpha$ -Terpineol presente no OE. Entretanto, através das interações que ocorrem entre os constituintes presentes no OE, esse pode mostrar-se mais eficaz que a soma de suas partes, como já estudado para outras espécies ainda acelerando a cinética reacional de liberação do organismo. Pereira et al. (2014) ao relatarem atividade larvicida das folhas do OE de *Pimenta dioica* atribuíram o efeito larvicida do OE aos componentes majoritários sendo o eugenol e linalol e estes quando misturados proporcionam maior efeito larvicida. A literatura confirma o potencial inseticida do linalol. Wang, et al. (2011) relataram toxicidade do linalol sobre o *Sitophilus zeamais* Motsch, causando significativa mortalidade, comprovando assim, a ação inseticida do linalol.

A experimentação computacional, denominada análise in silico possibilitou construir e simular sistemas voltados para a predição de propriedades e comportamentos biológicos. Na plataforma PASS online, utilizada neste trabalho, a estimativa é baseada em uma análise das relações estrutura-atividade para um vasto conjunto de treinamento englobando diversas substâncias entre elas: medicamentos, candidatos a medicamentos em vários estágios de investigação, entre outros (FILIMONOV et al., 2014).

Na literatura, encontra-se descrita a atividade repelente e inseticida de terpenos como 1,8-cineol,  $\alpha$ -terpineol, timol, citronelal e citronelol,  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno, mirceno, linalol, carvacrol, limoneno, mentol etc (NICULAU et al., 2013; HARBORNE et al., 1993; ISMAN et al., 2001; LIMA et al., 2009; PRATES et al., 1998; TAPONDJOU et al., 2005). Os terpenos encontrados em óleos essenciais tais como monoterpenos e sesquiterpenos, compostos produzidos no metabolismo secundários das plantas, são alvos de inúmeros estudos como bioinseticidas, pois uma das principais finalidades destas classes de compostos é a proteção contra insetos-pragas em plantas (SIMÕES, 2003). Dessa forma, os constituintes presentes no óleo essencial em estudo possibilitarão em estudos futuros experimentais uma esperada ação larvicida pois observou-se tais percentuais, podendo ainda apresentar resultados melhores que o previsto visando a interação dessas substâncias nesse óleo essencial.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, o óleo essencial avaliado é composto por substâncias que propiciam e incentivam suas aplicações. Com os resultados obtidos na avaliação da toxicidade, atividade larvicida e estudo in silico do OE extraído a partir das folhas de *C. limettiodes*, concluiu-se que o OE se apresentou moderadamente tóxico com um eficiente potencial larvicida frente às larvas de *Aedes aegypti* e eficiente potencial inseticida. Por fim, o OE obtido tem suas aplicações



incentivadas em virtude de seus potenciais para atividade biológica e sua baixa toxicidade indica a possibilidade de uso desse OE, por ser menos agressivo ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

ASSUNÇÃO, Gilson Vitorino de et al. Caracterização química e avaliação da atividade larvicida frente ao *Aedes aegypti* do óleo essencial da espécie *Citrus sinensis* L. Osbeck (laranja doce). 2013.

BOTELHO, Rafael Grossi et al. Toxicidade aguda e crônica do extrato de nim (*Azadirachta indica*) para *Ceriodaphnia dubia*. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 20, 2010.

COURANT, Richard et al. Métodos variacionais para a resolução de problemas de equilíbrio e vibrações. **Notas de aula em matemática pura e aplicada**, p. 1-1, 1994.

CHENG, Sen-Sung et al. Bioactivity of selected plant essential oils against the yellow fever mosquito *Aedes aegypti* larvae. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 1, p. 99-102, 2003.

CHOUHAN, Sonam; SHARMA, Kanika; GULERIA, Sanjay. Atividade antimicrobiana de alguns óleos essenciais - situação atual e perspectivas futuras. **Medicamentos**, v. 4, n. 3, pág. 58, 2017.

DA SILVA, Reginara Teixeira et al. Propriedades biológicas da levana de *Bacillus subtilis natto* e do óleo essencial de canela para aplicação em formulações cosmeceúticas. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 23009-23024, 2020.

DE ALBUQUERQUE, Joziane Silva et al. ATIVIDADE LARVICIDA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE *Piper Dilatatum* e *Piper Hostmannianum* (PIPERACEAE) PARA O CONTROLE DE *Aedes Aegypti* (CULICIDAE) EM LABORATÓRIO. **DêCiência em Foco**, v. 4, n. 1, p. 22-28, 2020.

DE ANDRADE, Paulo Paes et al. Use of transgenic *Aedes aegypti* in Brazil: risk perception and assessment. **Bulletin of the World Health Organization**, v. 94, n. 10, p. 766, 2016.

DIAS, Clarice Noleto; MORAES, Denise Fernandes Coutinho. Essential oils and their compounds as *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae) larvicides. **Parasitology research**, v. 113, n. 2, p. 565-592, 2014.

DOLABELA, MF. Triagem in vitro para atividade antitumoral e anti *Trypanosoma cruzi* de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas. Mestrado dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 1997.

FARAHMAND, Alireza et al. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Citrus limittoides* Tanaka cultivated in Iran. **International Journal of Biosciences (IJB)**, v. 5, n. 5, p. 189-194, 2014.

FERREIRA, Aline Medeiro et al. Constituintes químicos, toxicidade, potencial antioxidante e atividade larvicida frente a larvas de *Aedes aegypti* do óleo essencial de *Aniba rosaedora* Ducke. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e520985663-e520985663, 2020.

FILIMONOV, D. A. et al. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 50, n. 3, p. 444-457, 2014.

FINNEY, David John. **Probit analysis: a statistical treatment of the sigmoid response curve**. Cambridge university press, Cambridge, 1952.

FORATTINI, O. P. Entomologia Médica, São Paulo, Parte Geral, Diptera, Anophelini. Faculdade de Higiene e Saúde Pública, Departamento de Parasitologia., São Paulo, v.1, 662 p. 1962.

FUJIWARA, Gislene M. et al. Evaluation of larvicidal activity and ecotoxicity of linalool, methyl cinnamate and methyl cinnamate/linalool in combination against *Aedes aegypti*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 139, p. 238-244, 2017.

FURTADO, Roselayne F. et al. Atividade larvicida de óleos essenciais contra *Aedes aegypti* L.(Diptera: Culicidae). **Neotropical Entomology**, v. 34, n. 5, p. 843-847, 2005.

GAUTSCHI, Walter. A survey of Gauss-Christoffel quadrature formulae. In: **EB Christoffel**. Birkhäuser, Basel. p. 72-147, 1981.

GOULD, Ernest et al. Emerging arboviruses: why today?. **One health**, v. 4, p. 1-13, 2017.

HARBORNE, Jeffrey B. et al. **Introdução à bioquímica ecológica**. Gulf Professional Publishing, 1993.

HIGHAM, Nicolas J. **Handbook of writing for the mathematical sciences**. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2020.

IQBAL, Muhammad Shahid et al. University Students' Perception of Japanese Encephalitis. **Journal of Pharmaceutical Research International**, p. 28-35, 2020.

ISMAN, Murray B.; WAN, Andrew J.; PASSREITER, Claus M. Insecticidal activity of essential oils to the tobacco cutworm, *Spodoptera litura*. **Fitoterapia**, v. 72, n. 1, p. 65-68, 2001.

JANOTI, Deepak Singh; RANA, Mahendra; RAWAT, A. K. S. Comparative antioxidant activity of essential oil of leaves of *Citrus limettoides* and *Citrus pseudolimon* of Nainital District. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 2, n. 5, p. 24-26, 2014.

JAYAPRAKASHA, GK et al. Composição química do óleo volátil de *Citrus limettoides* e sua inibição da proliferação de células cancerígenas do cólon. **Culturas e produtos industriais**, v. 45, p. 200-207, 2013.

KLEIN, G.; RÜBEN, C.; UPMANN, M. Antimicrobial activity of essential oil components against potential food spoilage microorganisms. **Current microbiology**, v. 67, n. 2, p. 200-208, 2013.

LIMA, Maria Islaine de Oliveira et al. Efeito promissor do linalol frente á patogenicidade de *Trichophyton rubrum* resistentes a fluconazol. 2017.

LIMA, Rafaela Karin et al. Caracterização química do óleo essencial de folhas de goiabeira (*Psidium guajava* L.) e seus efeitos no comportamento da lagarta-do-cartucho do milho

Spodoptera frugiperda (JE Smith, 1797)(Lepidoptera: Noctuidae). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. SPE, p. 1777-1781, 2009.

LOPES, Pedro Henrique R. et al. Composição química e avaliação do efeito alelopático de óleos essenciais de Artemisia absinthium L. e Citrus limettioides, 69ª Reunião Anual da SBPCUFGM, Belo Horizonte, 2017.

MENDES, Vanessa Alves et al. Avaliação do uso de produtos naturais na prática do profissional de saúde. **Saúde (Santa Maria)**, v. 44, n. 1, 2018.

MOURA, P.F. et al. Atividade larvicida de extratos de Diplodia pinea contra Aedes aegypti. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 10, n. 2, pág. e6710212295, 2021.

NASCIMENTO, A. A.; REIS FILHO, J. B. VEM. **Atividade larvicida do óleo essencial de cravoda-índia: Extração, caracterização e atividade larvicida frente ao mosquito Aedes aegypti. Brasil: Editora Novas Edições Acadêmicas**, 2016.

NEWMAN, David J.; CRAGG, Gordon M. Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010. **Journal of natural products**, v. 75, n. 3, p. 311-335, 2012.

NICULAU, Edenilson dos S. et al. Atividade inseticida de óleos essenciais de Pelargonium graveolens L'Herit e Lippia alba (Mill) NE Brown sobre Spodoptera frugiperda (JE Smith). **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1391-1394, 2013.

OLIVEIRA, M. B. Extraction, characterization and evaluation of larvicidal activity essential oil of linnaeus citrus limon (lemon) front mosquito Aedes aegypti. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

PANDEY, Satish K. et al. Structure–activity relationships of monoterpenes and acetyl derivatives against Aedes aegypti (Diptera: Culicidae) larvae. **Pest management science**, v. 69, n. 11, p. 1235-1238, 2013.

PEREIRA, Álvaro Itaúna Schalcher et al. Atividade antimicrobiana no combate as larvas do mosquito Aedes aegypti: Homogeneização dos óleos essenciais do linalol e eugenol. **Educación química**, v. 25, n. 4, p. 446-449, 2014.

PRATES, Hélio T. et al. Identification of some chemical components of the essential oil from molasses grass (Melinis minutiflora Beauv.) and their activity against cattle-tick (Boophilus microplus). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 2, p. 193-197, 1998.

RATTAN, Rameshwar Singh. Mechanism of action of insecticidal secondary metabolites of plant origin. **Crop protection**, v. 29, n. 9, p. 913-920, 2010.

SARTO, Marcella Paula Mansano; JUNIOR, Gerson Zanusso. Atividade antimicrobiana de óleos essenciais. **Revista UNINGÁ Review**, v. 20, n. 1, 2014.

SILVA, Francilene Vieira da. **INVESTIGAÇÃO DO POTENCIAL FARMACOLÓGICO DOS MONOTERPENOS CARVACROL E (-) -LINALOL LIVRES OU COMPLEXADOS E O DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÃO TÓPICA PARA APLICAÇÕES FARMACÊUTICAS**. 2018. Tese de Doutorado.

SILVA, Heloisa Helena Garcia da et al. Idade fisiológica dos ovos de aedes (stegomyia) aegypti (Linnaeus, 1762)(diptera, culicidae). 1995.

SILVA, Wellington José da et al. Atividade larvicida do óleo essencial de plantas existentes no estado de Sergipe contra Aedes aegypti Linn. 2006.

SIMAS, Naomi Kato et al. Produtos naturais para o controle da transmissão da dengue: atividade larvicida de Myroxylon balsamum (óleo vermelho) e de terpenóides e fenilpropanóides. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 46-49, 2004.

SIMÕES, C.M.O. E SPITZER, V. Óleos Voláteis. In: SIMÕES, C.M.O.; SCHENKEL, E.P.; GOSMANN,G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: Da Planta ao Medicamento**. 5 ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS.18, p. 467-495,2003.

SOARES, Nayane et al. Técnicas de prospecção fitoquímica e sua importância para o estudo de biomoléculas derivadas de plantas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 13, n. 24, 2016.

SOUSA, Dionney Andrade de et al. Avaliação da atividade larvicida de óleos essenciais de espécies de citrus frente às larvas de Aedes aegypti. 2019.

SRINIVAS, Nakka et al. In vitro cytotoxic evaluation and detoxification of monocrotaline (Mct) alkaloid: an in silico approach. **Int. Inv. J. Biochem. Bioinform**, v. 2, n. 3, p. 20-29, 2014.

TAKAGI, Beatriz Ayumi et al. Efeito larvicida e ovocida de extratos de Crotalaria pallida sobre o vetor Aedes aegypti. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 23060-23074, 2020.

TAPONDJOU, AL et al. Bioatividades de cimol e óleos essenciais de Cupressus sempervirens e Eucalyptus saligna contra Sitophilus zeamais Motschulsky e Tribolium confusum du Val. **Journal of Stored Products Research** , v. 41, n. 1, pág. 91-102, 2005.

TORRES-ESTRADA, José Luis et al. Resposta de Aedes aegypti L. (Diptera: Culicidae) à transflutrina e linalol impregnados em diferentes tipos de tecidos. **saúde pública do México** , v. 62, n. 4, pág. 417-423, 2020.

VASUDEVA, Neeru; SHARMA, Tanu. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oil of Citrus limettioides Tanaka. **J Pharm Technol Drug Res**, v. 1, n. 2, p. 1-7, 2012.

XU, Tian et al. Cinnamon and clove essential oils to improve physical, thermal and antimicrobial properties of chitosan-gum arabic polyelectrolyte complexed films. **Carbohydrate polymers**, v. 217, p. 116-125, 2019.

WANG, Cheng Fang et al. Components and insecticidal activity against the maize weevils of Zanthoxylum schinifolium fruits and leaves. **Molecules**, v. 16, n. 4, p. 3077-3088, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **A toolkit for national dengue burden estimation**. World Health Organization, 2018.

# CAPÍTULO 39

## PERFIL QUÍMICO, ATIVIDADE LARVICIDA IN VITRO FRENTE *Aedes Aegypti* DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Lippia alba*

[Thércia Gabrielle Teixeira Martins](#), Bacharelado em Química Industrial, UFMA  
[Yramara de Araújo Silva](#), Bacharelado em Farmácia, UNIFACID  
[Ricardo Teixeira de Sousa](#), Especialista em Citologia Clínica, UNINTER  
[Thayson Rodrigues Lopes](#), Bacharelado em Biomedicina, SEDUCMA  
[Ari Pereira de Araújo Neto](#), Doutorado em Biotecnologia, UFDPar  
[Liane Batista da Cruz Soares](#), Mestrado em Gestão de Programas e Serviços de Saúde, UNICEUMA  
[Paulo Victor Elias Serra Rosa](#), Bacharel em Biomedicina, UNINASSAU  
[Gustavo Oliveira Everton](#), Doutorado em Química, UFMA

### RESUMO

Este estudo teve por objetivo avaliar o perfil químico e a atividade larvicida do óleo essencial (OE) das folhas de *Lippia alba* frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*. O OE foi extraído por hidrodestilação a 100°C por 3h, com caracterização química através de Cromatografia Gasosa acoplada e espectrometria de massas (CG-EM). No ensaio de toxicidade foi verificada a mortalidade *Artemia salina* Leach para ação do óleo essencial pelo método Reed & Muench e a mortalidade das larvas de *Aedes aegypti* pelo método de Probit. O ensaio de toxicidade avaliou a letalidade do OE frente ao *Aedes aegypti* obtendo uma CL50 de 251,2 mg L<sup>-1</sup> sendo classificado como atóxico. A atividade larvicida do OE apresentou a CL50 de 29,82 mg L<sup>-1</sup>, classificado como ativo. Os resultados obtidos apontam que o OE estudado é composto por constituintes químicos que possuem atividade larvicida satisfatória, demonstrando-se eficiente no combate e controle das larvas *Aedes aegypti*.


**PALAVRAS-CHAVE:** Larvicida; *Lippia alba*; Óleo essencial.

### INTRODUÇÃO

O *Aedes aegypti* é um mosquito originário do continente africano, que se dispersou pelo mundo juntamente com emigrantes (DE BRITO et al., 2020). O *Aedes aegypti* apresenta disseminação e sobrevivência em ambientes urbanos, tendo como criadouros principais aos reservatórios de água parada, isso favorece potencialmente a rápida proliferação da espécie devido à possibilidade de reprodução e disponibilidade de fontes de alimentação (ZARA et al., 2016).

As doenças virais humanas transmitidas pelo vetor *Aedes aegypti*, como dengue, zika e chicungunha, vêm causando sérios problemas de saúde pública, principalmente em países subdesenvolvidos. Ainda não foram desenvolvidos medicamentos para o tratamento e nenhuma





vacina eficaz para uso humano. Torna-se necessário, portanto, a busca por produtos alternativos, principalmente aqueles baseados em recursos naturais explorados de forma sustentável visando o controle da densidade populacional das larvas, uma vez que o uso contínuo de inseticidas químicos vem causando resistência desses mosquitos (SILVA et al., 2019).


O vírus da dengue pertence ao gênero *Flavivirus* e à família *Flaviviridae*, apresentando quatro sorotipos denominados DEN-1, DEN-2, DEN-3, DEN-4, sendo transmitido por mosquitos fêmeas principalmente da espécie *Aedes aegypti* (MOURA et al., 2021). No Brasil, no ano de 2019, observou-se um aumento de 339,9% dos casos de dengue, quando comparados aos casos ocorridos no ano de 2018 (BRASIL, 2019).

A dengue clássica tem evolução normalmente benigna e como sintomas mais comuns podem-se citar febre alta (39 a 40° C) cefaleia, cansaço, mialgia e fadiga. No caso da dengue hemorrágica, ocorrem alterações na permeabilidade vascular e cascata de coagulação sanguínea. Nos casos de complicações, a dengue pode evoluir para o choque hipovolêmico e óbito, sendo essa considerada a forma mais grave da doença (MOURA et al., 2021; FURTADO et al., 2019; ORTEGA et al., 2015).

Por se tratar de uma infecção por vetor, têm-se investido no controle dos mosquitos vetores através de inseticidas químicos. Inseticidas são resumidamente substâncias químicas ou biológicas utilizadas para controlar insetos danosos seja no seu estado larval ou adulto. Para isso além da toxicidade frente ao agente agressor, os inseticidas devem apresentar preferencialmente eficácias em baixas concentrações, baixas toxicidades em mamíferos e animais superiores, ausência de fitotoxicidade e biodegradabilidade (GARCEZ et al., 2013).

Porém estas medidas vêm tornando-se cada mais difíceis devido ao uso de inseticidas químicos sintéticos, que têm um impacto sobre o ambiente perturbando o equilíbrio ecológico (TAKAGI et al., 2020). Entre as décadas de 50 a 70, os inseticidas químicos foram amplamente utilizados, como os organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides. Posteriormente, se observou que o uso destas substâncias impactava negativamente e de maneira indefinida na fauna, flora e meio ambiente o que aumentou o interesse nas pesquisas com inseticidas de origem natural (MAIA et al., 2018). As plantas medicinais têm atraído a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, por suas propriedades medicinais e organolépticas. Estas possuem substâncias biologicamente ativas, podendo ser usadas para fins terapêuticos ou para fornecer precursores para a síntese química farmacêutica (EVERTON et al., 2020).





Há registros de diversos estudos de óleos de origem vegetal que apresentam atividade larvicida. Como forma de proteção as plantas produzem metabólitos secundários como os flavonoides, alcaloides e terpenóides que coevoluem com os insetos e microrganismos, tornando-se fonte naturais de substâncias inseticidas (SIMÕES et al., 2010). Essas substâncias são atribuídas aos óleos essenciais (OE's), que são misturas complexas de compostos naturais extremamente voláteis, com caráter hidrofóbico, caracterizadas por odores fortes e por possuírem ações terapêuticas (FERREIRA et al., 2020).

A demanda por OE's está em franca ascensão por serem produtos em crescente valorização, sendo empregados em diversas áreas, como na indústria farmacêutica para adicionar sabor ou cheiro ou suprimir sabor menos desejável. Na indústria de alimentos vêm sendo usados como aromatizantes. Na indústria cosmética são empregados como fixadores para a composição de perfumes. No setor agrícola, no controle alternativo de pragas e doenças e na moda, são liberados durante a utilização das peças em couro, bolsas, cintos e roupas (SILVA et al., 2019).

Entre as plantas produtoras de OE destaca-se *L. alba*. Pertencente à família Verbenaceae a espécie *L. alba* é uma planta medicinal originária da América do Sul e Central. No Brasil, essa espécie é amplamente distribuída e conhecida como falsamelissa, erva-cidreira, erva-cidreira-brasileira, salva-limão, alecrim-do-campo, dentre outras (HENEHELLE, 2008).

De acordo com a lista publicada pela Central de Medicamentos, trata-se de uma das espécies medicinais mais utilizadas pela população brasileira. Conforme levantamentos etnobotânicos a planta conhecida como erva-cidreira é usada principalmente no tratamento gastrointestinal e como sedativo. Estas propriedades medicinais podem ser atribuídas ao seu teor de OE, conforme estudos químicos e farmacológicos (SILVA et al., 2006).

O OE produzido por essa espécie vem sendo utilizado em indústrias de químicos agrícolas e na medicina por apresentar propriedades sedativas, ansiolíticas, antiulcerosas, antifúngicas, antimicrobianas, antioxidantes, antiespasmódicas e antiinflamatórias, além de ser utilizada em forma de chás, macerada, em compressas, banhos ou extratos alcoólicos (PETTENAZZI, 2021).

Os estudos da constituição química do OE da *L. alba* relatam que os resultados em alguns casos, devido a diversidade genética da espécie, ocorrem uma variedade de quimiotipos. No nordeste do Brasil, foi verificada a ocorrência de quimiotipos diferentes da espécie *L. alba*, cuja variabilidade foi identificada a partir da análise dos constituintes químicos do óleo

essencial. Os quimiotipos receberam as designações de acordo com os constituintes majoritários encontrados: mirceno-citral (quimiotipo 1), limoneno-citral (quimiotipo 2) e limoneno-carvona (quimiotipo 3) (CASTRO et al., 2002). Neste contexto, este estudo teve por objetivo avaliar o perfil químico, a toxicidade, atividade larvicida in vitro frente a *Aedes aegypti* e atividade inseticida in silico do óleo essencial extraído das folhas de *L. alba*.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAL VEGETAL

Foram coletadas folhas de *Melissa officinalis* Linneu no no Herbário Ático Seabra da Universidade Federal do Maranhão. Após a coleta, as espécies vegetais foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA).

### EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Para a extração de óleo essencial foi aplicada a técnica de hidrodestilação com um extrator de vidro Clevenger acoplado a um balão de fundo redondo acoplado a uma manta aquecedora elétrica como fonte geradora de calor. Foram utilizados 100g do material vegetal, adicionando-se água destilada (1:10). O processo foi conduzido a 100°C durante 3 h e o óleo essencial extraído foi coletada. Cada óleo essencial foi seco por percolação com sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e centrifugado. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C. Posteriormente submetidas às análises.

### ANÁLISES QUÍMICAS

Os constituintes do óleo essencial foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foi dissolvido 1,0 mg da amostra em 1000 µL de diclorometano (pureza 99,9%). As condições de análise foram as seguintes: Método: Adams. M; Volume injetado: 0,3 µL; Coluna : Capilar HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano ) (Equivalente DB-5MS ou CP-Sil 8CB LB/MS), nas dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); Gás de arraste : He (99,9995); 1,0 mL.min<sup>-1</sup>; Injetor: 280 °C, modo Split (1:10); Forno : 40 °C (5,0 min.) até 240 °C numa taxa de 4 °C min<sup>-1</sup>, de 240 °C até 300 °C (7,5 min) numa taxa de 8 °C.min<sup>-1</sup> ); tT = 60,0 min; Detector : EM; EI (70 eV); Modo varredura (0,5 seg scan<sup>-1</sup>); Faixa de massas: 40 – 500 daltons (uma); Linha transferência: 280 °C.; Filamento: desligado 0,0 a 4,0 min; Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos na amostra utilizou-se o programa AMDIS (*Automated Mass spectral Deconvolution Mass &*

*Identification System*).

## TOXICIDADE

Em um recipiente retangular, com uma divisória contendo orifícios de aproximadamente 0,02 cm de espessura espaçados por 0,5 cm e distribuídos uniformemente, foram adicionadas soluções salinas artificiais (60 g L<sup>-1</sup> de água destilada) (60 g de sal marinho/ 1L de água destilada).

O recipiente foi colocado dentro de uma incubadora iluminada por uma lâmpada fluorescente, com aeração. De um lado deste recipiente, foram adicionados cerca de 64 mg de cistos *Artemia salina* Leach, tendo em vista que eles não cruzaram a divisória. A parte do sistema contendo cistos foi coberta com papel alumínio, de modo que os organismos, ao nascer, foram atraídos pela luz do outro lado do sistema, forçando-os a atravessar a partição. Este procedimento visa homogeneizar as condições físicas dos organismos de teste. A incubação foi realizada por um período de 48h. Durante todo o teste a temperatura foi monitorada.

Para a avaliação da letalidade de *Artemia salina* Leach, foi preparada uma solução salina estoque de cada OE na concentração de 10.000 mg L<sup>-1</sup> e 0,02 mg de Tween 80 (tenso ativo). Alíquotas de 5, 50 e 500 µL desta foram transferidas para tubos de ensaio e completados com solução salina já preparadas anteriormente até 5 mL, obtendo-se no final concentrações de 10, 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, onde dez larvas na fase náuplio foram transferidas para cada um dos tubos de ensaio. Para o controle do branco utilizou-se 5 mL da solução salina, para o controle positivo K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e para o controle negativo 5 mL de uma solução 4 mg L<sup>-1</sup> de Tween 80. Após 24 horas de exposição, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco. Adotou-se o critério estabelecido por Dolabela (1997).

## ATIVIDADE LARVICIDA

Os ovos *Aedes aegypti* foram coletados na Universidade Federal do Maranhão, Campus Bacanga em São Luís/MA, através de armadilhas denominadas ovitrampas. Estas consistem de baldes marrons (500 mL), de polietileno, com 1 mL de levedura de cerveja e 300 mL de água corrente e inserida duas palhetas de Eucatex para a ovoposição do mosquito. As armadilhas foram inspecionadas semanalmente para a substituição das palhetas e recolhimento dos ovos e encaminhados para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA) do Pavilhão Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão – UFMA.

Inicialmente, os ovos do *Aedes aegypti* foram colocados para eclodir a temperatura ambiente em um aquário circular de vidro contendo água mineral. A identificação da espécie seguiu a metodologia proposta por Forattini (1962). As larvas obtidas foram alimentadas com ração de gato conforme a metodologia de Silva (1995) até atingirem o terceiro e quarto estágio, idade em que foram feitos os experimentos.

Os testes para atividade larvicida foram realizados de acordo com a metodologia adaptada proposta por Silva (2006). Inicialmente, uma solução mãe de 100 mg L<sup>-1</sup> do OE foi preparada e diluída em 2% de solução DMSO. Foram preparadas cinco diluições nas concentrações 10, 20, 50, 70 e 90 mg L<sup>-1</sup>. 10 larvas foram adicionadas em cada concentração na proporção de 1 mL/larva.

Todos os testes foram realizados em triplicata e como controle negativo uma solução formada por DMSO 2%, e como controle positivo, uma solução de temephos (O,O',O'-tetramethyl O,O'-tiodi-p-phenylene bis (fosfotioilato) a 100 ppm, equivalente à concentração utilizada pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) para o controle de larvicida do vetor, além de Novaluron ( $\pm$ -1-[3-cloro-4-(1-1-3-triflororo-2-triflorometoxiethoxy) fenil-3-(2,6-diflurobenzoyl) ureia a 0,02 mg L<sup>-1</sup>, dose adotada pela ureia adotada pelo Ministério da Saúde, que indica por quem na faixa de 0,01 a 0,05mg L<sup>-1</sup>. Após 24 horas, a contagem de vivos e mortos foi realizada, e as larvas que não reagiram ao toque foram consideradas mortas após 24 horas do início do experimento. A análise estatística dos dados para o teste de toxicidade foi realizada de acordo o método de Finney (1952).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CONSTITUINTES QUÍMICOS

A Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) identificou os constituintes químicos, sendo os majoritários: geranial (23,15%) e neral (20,14%).

Resultados semelhantes são observados por Assis et al. (2017) ao extraírem o OE de *L. alba* por hidrodestilação, utilizando também um aparelho do tipo Clevenger, obtendo por CG-EM os compostos majoritários: citral (50,54%) [geranial (29,83%), neral (20,71%)] e óxido de cariofileno (19,26%).

Por outro lado, resultados superiores no quantitativo de geranial e neral são descritos por Carvalho et al. (2018) que relatam o citral em níveis de 75,92 % [geranial (41,81%) e neral (34,11%)], seguido por limoneno (9,85%), carvona (8,92%), gama-terpineno (2,05%) e cimeno (1,02%) como os constituintes presentes no OE de *L. alba*. É importante observar que os níveis

de citral são perceptivelmente maiores, isso se deve a espécie *L. alba* possuir uma grande distribuição biológica da espécie na América, que se baseia principalmente nos quimiotipos e sua distribuição geográfica (RICCIARDI et al., 2009). Morais et al. (2019) também confirmam a presença do citral como constituinte majoritário em níveis de 61,65% [geranial (35,84%), neral (25,81%)], seguido por limoneno (15,69%), carvona (8,92%) e gamma- terpineno (2,05%).

A composição dos OEs de *L. alba* são muito variáveis, sugerindo a existência de um grande número de quimiotipos e por esta razão, muitos autores têm tentado classificar os quimiotipos de *L. alba* de acordo com o composto principal presente em seus óleos essenciais (HENEBELLE et al., 2008). No Brasil, existem pelo menos três quimiotipos principais denominados tipos citral, carvona e linalol (YAMAMOTO, 2006).

Além da variação química presente nos diferentes quimiotipos, outros fatores também podem interferir na variação química dos metabólitos secundários das plantas como temperatura, umidade, luminosidade, altitude, pluviometria, radiação ultravioleta, condições do solo e nutrientes, sazonalidade, ciclo circadiano, método de coleta, secagem e parte da planta (PETROPOULOS et al., 2018; GOBBO-NETO et al., 2007). Enquanto isso, a maioria dos estudos que tratam da variabilidade química de plantas concentrou-se em espécies comerciais de regiões temperadas (PRETROPOULOS et al., 2018).

## TOXICIDADE

A Tabela 2 apresenta a mortalidade de *Artemia salina* Leach com o cálculo da Concentração Letal 50% (CL50) e classificação do perfil de toxicidade.

Tabela 2: Mortalidade *Artemia salina* Leach para ação do óleo essencial pelo método Reed&Muench

Log C	Mortality	Log Intersecção das curvas	CL <sub>50</sub> mg L <sup>-1</sup>	Classificação
3,00	96,67			
2,90	93,33			
2,78	60,00			
2,60	50,00			
2,30	30,00	2,37	251, 2	Atóxico
2,00	23,33			
1,70	16,67			
1,00	10,00			

Como observado na Tabela 1, o OE apresenta um resultado bastante significativo para

estudos futuros com o OE de *L. alba*, visto que o mesmo apresentou atoxicidade frente *Artemia salina*, sendo seu potencial de aplicação assim incentivado.

Por outro lado, no estudo de Costa et al. (2020), os autores obtiveram a CL50 de 53,01  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , indicando que este óleo teve atividade significativa.

O OE de *L. alba* no estudo de Lima et al. (2019) teve atividade biológica contra *Artemia salina* L. com CL50 de 41,56  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , e com limites variando de 29,32 a 62,38  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Ainda, os autores reafirmam que os resultados mostraram que seu OE apresenta alta toxicidade para *Artemia salina* e consideram o bioensaio como um meio preliminar para determinar a biodisponibilidade dos OEs. Alguns estudos relatam que mesmo valores de CL50 abaixo de 250  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , o OE poderá agregar em propriedades como anticâncer, antifúngico, antiviral, antimicrobiano, inseticida e tripanossomicida (NGUTA, 2012).

### ATIVIDADE LARVICIDA

A Tabela 2 apresenta a mortalidade das larvas de *Aedes aegypti* nas concentrações do óleo essencial testadas com cálculo da CL50 e parâmetros estatísticos pelo método de Probit.

Tabela 2: Mortalidade *Aedes aegypti* para ação do óleo essencial pelo método Probit

Log C	Mortality	CL <sub>50</sub> mg L <sup>-1</sup>	CL <sub>90</sub> mg L <sup>-1</sup>	$\chi^2$	$\sigma$	R <sup>2</sup>
1,00	16,7					
1,30	36,7					
1,48	50,0					
1,70	53,3					
1,78	73,3	29,82 (22,37- 39,74)	87,52 (77,60- 94,97)	1,000	0,412	0,925
1,85	76,7					
1,95	86,7					
2,00	93,3					
2,08	96,7					

Foi possível observar através da Tabela 2 que o OE apresentou a CL50 de 29,82 mg L<sup>-1</sup> e CL90 de 87,52 mg L<sup>-1</sup> frente as larvas do mosquito *Aedes aegypti*, sendo assim, de acordo com WHO (2018), os valores de CL50 < 50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  são classificados como altamente ativos, considerando o OE das folhas de *Lippia alba* de potencial eficiente, favorecendo sua capacidade de aplicação. Ao compararmos a atividade larvicida do OE de *Lippia alba* descrito por Sobrinho (2021), com valor de CL50 113.99  $\pm$  1.31  $\mu\text{g/mL}$ , considerado baixo potencial



larvicida, confirma e incentiva os resultados deste estudo do potencial larvicida do OE.

Santiago et al. (2006), ao avaliarem a atividade larvicida do OE de diferentes genótipos de *Lippia alba*, observaram ação larvicida frente as larvas de *Aedes aegypti*, os autores atribuíram o potencial larvicida aos seus componentes químicos majoritários: geranial e neral. Esses constituintes químicos já foram descritos em outros estudos por apresentarem ação larvicida, além de fungicida, antipasmódica, citotóxica e antibacteriana (CARVALHO et al., (2018); MESA-ARANGO et al., (2009); SANTIAGO et al., 2006; BARBOSA, 2003).

No OE de *Lippia alba*, descrito por Mahanta (2019), o potencial larvicida também foi atribuído ao constituintes químicos majoritários caracterizado através da CG/EM, o citral (neral+geranial) respondendo por 11,30% dos componentes presentes no OE, seguido de óxido de aromadendrene (9,96 %) e óxido de cariofileno (9,56 %).

As características específicas de alguns grupos químicos funcionais de compostos naturais ou a combinação entre eles podem influenciar no aumento ou na diminuição da ação larvicida. Dessa forma, os OE's de plantas têm sido uma boa alternativa de controle químico, através de investigações que confirmam a atividade larvicida frente ao *Aedes aegypti* (ZARA et al., 2016).

De acordo com Louchard et al. (2019), a ampla série de atividades farmacológicas do OE de *Lippia alba*, está diretamente relacionada a grande variabilidade da sua composição química e seus diversos quimiotipos, demonstrando assim, a importância do monitoramento dos componentes químicos da espécie, para o desenvolvimento e aplicação clínica do OE.

Além do mais, os estágios de desenvolvimento do mosquito *Aedes aegypti* também interferem na ação larvicida de produtos naturais, exibindo diferenças à estresses químicos, com maior resistência no seu estágio de ovo devido ao encapsulamento da membrana, quando comparado a seu estágio larval. Sendo assim, as larvas do mosquito foram consideradas suscetíveis ao OE de *Lippia alba*, estando em conformidade com o achado de Fox et al. (2011), que relataram que a fase larval responde melhor a estresses químicos do que outros estágios de desenvolvimento.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, o óleo essencial analisado é composto por substâncias que propiciam e encorajam suas aplicações biológicas. Conforme os resultados obtidos na avaliação da toxicidade, atividade larvicida e estudo in silico do OE extraído das folhas de *Lippia alba*, concluiu-se que o OE não apresentou toxicidade com forte potencial larvicida frente as larvas

de *Aedes aegypti* e eficiente ação inseticida. Assim, em virtude do potencial do OE para atividade biológica larvicida e a ausência de toxicidade recomenda sua aplicação no controle e combate ao mosquito transmissor da dengue.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, F. G. **Contribuição ao conhecimento químico de três quimiotipos de *Lippia alba* (Mill.) NE Brown, cultivados no horto de plantas medicinais da UFC. 280p.** 2003. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará.

CARVALHO, Poliana MM et al. Effect of the *Lippia alba* (Mill.) NE Brown essential oil and its main constituents, citral and limonene, on the tracheal smooth muscle of rats. **Biotechnology reports**, v. 17, p. 31-34, 2018.

CASTRO, D. M.; MING, Lin Chau; MARQUES, Marcia Ortiz Mayo. Composição fitoquímica dos óleos essenciais de folhas da *Lippia alba* (Mill.) NE Br em diferentes épocas de colheita e partes do ramo. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 4, n. 2, p. 75-79, 2002.

COSTA, Patrícia Silva et al. Antifungal activity and synergistic effect against *Trichophyton rubrum* and *Candida* spp. of the aerial parts essential oil from *Lippia alba*. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, 2020.

DE ASSIS ALVES, Thammyres et al. Caracterização química e atividade mutagênica do óleo essencial de *Lippia Alba*. **Revista Univap**, v. 22, n. 40, p. 376, 2017.

DE BRITO VASCONCELOS, Roberta et al. AVALIAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO COMO LARVICIDA DE *Aedes aegypti*. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 7, n. Especial, p. 136-143, 2020.

DE OLIVEIRA LOUCHARD, Bianca; DE ARAÚJO, Tamara Gonçalves. Pharmacological effects of different chemotypes of *Lippia alba* (Mill.) NE Brown. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, v. 18, n. 2, 2019.

DOLABELA, M. F. Triagem in vitro para atividade antitumoral e anti *Trypanosoma cruzi* de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas. **Master's Degree dissertation, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil**, 1997.

EVERTON, Gustavo Oliveira et al. Óleo essencial das cascas descartadas do fruto de *Hymenaea courbaril* L. como larvicida frente *Aedes aegypti*. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 10, p. e1389108437-e1389108437, 2020.

FERREIRA, Aline Medeiro et al. Constituintes químicos, toxicidade, potencial antioxidante e atividade larvicida frente a larvas de *Aedes aegypti* do óleo essencial de *Aniba rosaedora* Ducke. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 8, p. e520985663-e520985663, 2020.

FORATTINI, Oswaldo Paulo. Entomologia médica: 3º volume. In: **Entomologia médica: 3º volume**. 1965. p. 4416-4416.

FOX, Charles W. et al. Evolução rápida da expectativa de vida em um ambiente novo: respostas específicas do sexo e arquitetura genética subjacente. **Biologia Evolutiva**, v. 38, n. 2, pág. 182-196, 2011.

FURTADO, A. N. R. et al. Dengue e seus avanços. **Revista Brasileira de análises clínicas**, v. 51, n. 3, p. 1-5, 2019.

GARCEZ, Walmir S. et al. Naturally occurring plant compounds with larvicidal activity against *Aedes aegypti*. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 363-393, 2013.

GOBBO-NETO, Leonardo; LOPES, Norberto P. Plantas medicinais: fatores de influência no conteúdo de metabólitos secundários. **Química nova**, v. 30, n. 2, p. 374-381, 2007.

HENNEBELLE, Thierry et al. Antioxidant and neurosedative properties of polyphenols and iridoids from *Lippia alba*. **Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives**, v. 22, n. 2, p. 256-258, 2008.

LIMA, Amanda Beatriz Sales de et al. Characterization and application of *Lippia alba* (Mill) and *Cymbopogon citratus* DC Stapf. essential oils as natural sanitizers in coriander. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 993-998, 2019.

MAHANTA, Sudarshana; SARMA, Riju; KHANIKOR, Bulbuli. The essential oil of *Lippia alba* Mill (Lamiales: Verbenaceae) as mosquitocidal and repellent agent against *Culex quinquefasciatus* Say (Diptera: Culicidae) and *Aedes aegypti* Linn (Diptera: Culicidae). **The Journal of Basic and Applied Zoology**, v. 80, n. 1, p. 1-7, 2019.

MAIA, Christiane Santiago et al. Registry of adverse events related to health care that results in deaths in Brazil, 2014-2016. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 27, p. e2017320, 2018.

MESA-ARANGO, Ana Cecilia et al. Citral and carvone chemotypes from the essential oils of Colombian *Lippia alba* (Mill.) NE Brown: composition, cytotoxicity and antifungal activity. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 104, n. 6, p. 878-884, 2009.

Ministério da Saúde, “Casos de Dengue no Brasil”, Nota técnica, Brasil, 2019.

MOURA, Paula Francislane et al. Atividade larvicida de extratos de *Diplodia pinea* frente à *Aedes aegypti*. **Research, Society and Development**, v. 10, n.2, p. e6710212295-e6710212295, 2021.

NGUTA, J. M. et al. Evaluation of acute toxicity of crude plant extracts from kenyan biodiversity using brine shrimp, *artemia salina* l.(artemiidae). 2012.

OCHOA ORTEGA, Max Ramiro; CASANOVA MORENO, María de la Caridad; DÍAZ DOMÍNGUEZ, María de Los Ángeles. Análisis sobre el dengue, su agente transmisor y estrategias de prevención y control. **Revista Archivo Médico de Camagüey**, v. 19, n. 2, p. 189-202, 2015.

PEREIRA-DE-MORAIS, Luís et al. Tocolytic activity of the *Lippia alba* essential oil and its major constituents, citral and limonene, on the isolated uterus of rats. **Chemico-biological interactions**, v. 297, p. 155-159, 2019.

PETROPOULOS, Spyridon et al. Propriedades antimicrobianas e antioxidantes de vários genótipos de alho grego. **Química alimentar**, v. 245, p. 12/07/2018.

PETTENAZZI, Giovana Beatriz. Composição química e atividade antimicrobiana e antioxidante de óleos essenciais de plantas brasileiras: *Eugenia uniflora*. 2021.

RICCIARDI, Gabriela et al. Chemical variability of essential oils of *Lippia alba* (Miller) NE Brown growing in Costa Rica and Argentina. **Natural product communications**, v. 4, n. 6, p. 1934578X0900400623, 2009.

SANTIAGO, Gilvandete MP et al. Larvicidal activity against *Aedes aegypti* L.(Diptera: Culicidae) of essential oils of *Lippia* species from Brazil. **Natural Product Communications**, v. 1, n. 7, p. 1934578X0600100711, 2006.

SILVA, Heloísa Helena Garcia da et al. Idade fisiológica dos ovos de *aedes* (*stegomyia*) *aegypti* (Linnaeus, 1762)(diptera, culicidae). 1995.

SILVA, Jessica Montenegro Santana da et al. Encapsulamento do óleo essencial da *Lippia alba* em nanopartículas de poli-ε-caprolactona (PCL) para avaliação da estabilidade e atividade larvicida contra o *Aedes aegypti*. 2019.

SILVA, N. A. et al. Caracterização química do óleo essencial da erva cidreira (*Lippia alba* (Mill.) NE Br.) cultivada em Ilhéus na Bahia. **Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2006.

SILVA, Wellington José da et al. Atividade larvicida do óleo essencial de plantas existentes no estado de Sergipe contra *Aedes aegypti* Linn. 2006.

SIMÕES, C. M. O. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento [Pharmacognosy: from the Plant to the Drug]. **UFRGS: Porto Alegre, Barzil**, 2010.

SOBRINHO, A. C. N. et al., Atividade antiviral no vírus Zika e atividade larvicida no *Aedes* spp. Óleo essencial de *Lippia alba* e β- cariofileno, *Cult. Prod. Ind.*, v. 162, p. 113281, 2021.

TAKAGI, Beatriz Ayumi et al. Efeito larvicida e ovocida de extratos de *Crotalaria pallida* sobre o vetor *Aedes aegypti*. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 23060-23074, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **A toolkit for national dengue burden estimation**. World Health Organization, 2018.

YAMAMOTO, PAULA YURI. Interação genótipo x ambiente na produção e composição de óleos essenciais de *Lippia alba* (Mill.) NE Br. **Campinas: USP-IAC. 78p.(Dissertação Mestrado)**, 2006.

ZARA, Ana Laura de Sene Amâncio et al. Estratégias de controle do *Aedes aegypti*: uma revisão. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 25, p. 391-404, 2016.

# CAPÍTULO 40

## ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE *Psidium guajava* (GOIABA)

[Thércia Gabrielle Teixeira Martins](#), Bacharelado em Química Industrial, UFMA  
[Yramara de Araújo Silva](#), Bacharelado em Farmácia, UNIFACID  
[Ricardo Teixeira de Sousa](#), Especialista em Citologia Clínica, UNINTER  
[Thayson Rodrigues Lopes](#), Bacharelado em Biomedicina, SEDUCMA  
[Ari Pereira de Araújo Neto](#), Doutorado em Biotecnologia, UFDPar  
[Liane Batista da Cruz Soares](#), Mestrado em Gestão de Programas e Serviços de Saúde, UNICEUMA  
[Paulo Victor Elias Serra Rosa](#), Bacharel em Biomedicina, UNINASSAU  
[Gustavo Oliveira Everton](#), Doutorado em Química, UFMA

### RESUMO

Este estudo avaliou os constituintes químicos e a atividade antimicrobiana do óleo essencial de *Psidium guajava*. O óleo essencial (OE) foi extraído por hidrodestilação, com caracterização química através de Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). A atividade antimicrobiana seguiu a metodologia descrita pelo Clinical and Laboratory Standards Institute utilizando o Método de Difusão de Disco, Diluição em Caldo para Concentração Inibitória Mínima (CIM) e posterior Concentração Bactericida Mínima para avaliar a ação dos OE frente a bactérias patogênicas. O OE's apresentou potenciais bactericidas frente aos microrganismos testados, exibindo resultados satisfatórios para a ação dos mesmos. Os resultados indicam que o OE avaliados é composto por substâncias que propiciam e incentivam sua aplicação em virtude de seus potenciais para atividade biológica antimicrobianas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Antimicrobiano, Óleo essencial, *Psidium*.


### INTRODUÇÃO

*Psidium guajava* é uma árvore tropical bem conhecida que é abundantemente cultivada para a produção de frutas. Pertence ao filo Magnoliophyta, classe Magnoliopsida e família Myrtaceae (DAKAPPA et al., 2013), sendo bem conhecida pelo nome comum de “goiaba” (MORTON et al., 1987), crescendo amplamente nas áreas tropicais porque é uma planta que pode ser cultivada em uma grande variedade de solos (JIMÉNEZ-ESCRIG, 2001)

A planta produz flores brancas com pétalas encurvadas e um aroma agradável. As flores têm de quatro a seis pétalas e anteras amarelas e a polinização ocorre pelos insetos. A goiaba varia de pequeno a médio porte, com comprimento de 3 a 6 cm. Possui formato de pêra e cor amarela quando amadurecido (DAS, 2011).

A *P. guajava* contém um grande número de antioxidantes e fitoquímicos, incluindo





óleos essenciais (OEs), polissacarídeos, minerais, vitaminas, enzimas e alcaloides do ácido triterpenóide, esteroides, glicosídeos, taninos, flavonoides e saponinas (SMITH & SIWATIBAU, 1975). A goiaba contém um alto teor de vitamina C e vitamina A e também é uma boa fonte de pectina, que é uma fibra alimentar importante. Possui alto teor de flavonoides (DAS, 2011), açúcar frutose (KHAN & AHMAD, 1985) e carotenoides (RUEDA, 2005).

Contêm terpenos, óxido de cariofileno e p-selineno em grande quantidade que produzem efeitos relaxantes (MECKES et al., 1996). O teor de flavonoides é maior no extrato metanólico da goiaba (SANCHES et al., 2005). Existem 41 hidrocarbonetos, 25 ésteres, 13 álcoois e 9 compostos aromáticos na goiaba (VERNIN et al., 1991). A acidez titulável e os sólidos solúveis totais estão presentes nas frutas (REYES & PAULL, 1995). Guajadial também está presente na goiaba (YANG, HSIEH & LIU, 2007).

A goiaba contém grande quantidade de antioxidantes e nutrientes anti-provedores que são essenciais não só para a vida, mas também ajudam no controle das atividades dos radicais livres. Ela também tem uma variedade de fitoquímicos que são benéficos para a saúde humana, como diabetes, obesidade e hipertensão. Existem dois métodos comuns pelos quais os antioxidantes neutralizam os radicais livres: o ensaio DPPH e FRAP. Extratos de goiaba em água e solventes orgânicos possuem grande quantidade de antioxidantes que podem interromper a reação de oxidação. A concentração desses compostos torna-se elevada com o aumento da concentração (HE & VENANT, 2004). A goiaba rosa também tem uma alta atividade antioxidante (MUSA et al., 2011).

O OE está presente nas folhas que contêm  $\alpha$ -pineno, limoneno,  $\beta$ -pineno, álcool isopropílico, mentol, acetato de terpenila, cariofileno, longiciclono e  $\beta$ -bisaboleno. O ácido oleanólico também é encontrado nas folhas da goiaba (BEGUM, 2004). As folhas possuem alto teor de limoneno cerca de 42,1% e cariofileno cerca de 21,3% (OGUNWANDE et al., 2003). As folhas da goiaba têm muitos compostos voláteis (FU et al., 2010; PINO et al., 2001).

Há uma tendência crescente de se utilizar as plantas medicinais como recursos naturais para o desenvolvimento de novos fármacos. Os produtos naturais são aplicados no tratamento de diversas doenças virais, fúngicas e bacterianas.

Desta forma, este estudo teve por objetivo determinar a constituição química, a atividade antioxidante e antimicrobiana do OE obtido das folhas de *P. guajava*.



## METODOLOGIA

### MATERIAL VEGETAL

Foram coletadas folhas de *Citrus limettioides* Tanaka no município de São Luís (MA). As amostras foram depositadas no Herbário Ático Seabra da Universidade Federal do Maranhão. Após a coleta, as espécies vegetais foram transportadas para o Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais (LOEPAV/UFMA).

### EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Para a extração de óleo essencial foi aplicada a técnica de hidrodestilação com um extrator de vidro Clevenger acoplado a um balão de fundo redondo acoplado a uma manta aquecedora elétrica como fonte geradora de calor. Foram utilizados 100g do material vegetal, adicionando-se água destilada (1:10). O processo foi conduzido a 100°C durante 3 h e o óleo essencial extraído foi coletado. Cada óleo essencial foi seco por percolação com sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e centrifugado. Essas operações foram realizadas em triplicatas e as amostras armazenadas em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C. Posteriormente submetidas às análises.

### ANÁLISES QUÍMICAS

Os constituintes do óleo essencial foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foi dissolvido 1,0 mg da amostra em 1000  $\mu\text{L}$  de diclorometano (pureza 99,9%). As condições de análise foram as seguintes: Método: Adams. M; Volume injetado: 0,3  $\mu\text{L}$ ; Coluna : Capilar HP-5MS (5% difenil, 95% dimetil polisiloxano ) (Equivalente DB-5MS ou CP-Sil 8CB LB/MS), nas dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ); Gás de arraste : He (99,9995); 1,0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Injetor: 280 °C, modo Split (1:10); Forno : 40 °C (5,0 min.) até 240 °C numa taxa de 4 °C  $\text{min}^{-1}$ , de 240 °C até 300 °C (7,5 min) numa taxa de 8 °C. $\text{min}^{-1}$  );  $t_{\text{r}} = 60,0$  min; Detector : EM; EI (70 eV); Modo varredura (0,5 seg  $\text{scan}^{-1}$ ); Faixa de massas: 40 – 500 daltons (uma); Linha transferência: 280 °C.; Filamento: desligado 0,0 a 4,0 min; Espectrômetro de massas tipo quadrupolo linear. Para a identificação dos compostos na amostra utilizou-se o programa AMDIS (*Automated Mass spectral Deconvolution Mass & Identification System*).

## **PADRONIZAÇÃO DO INÓCULO MICROBIANO PARA ENSAIOS DE SENSIBILIDADE**

Foram utilizadas quatro cepas de bactérias: *Escherichia coli* (ATCC 25922) and *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 15442) e *Salmonella sp.* (ATCC 700623). Estas foram previamente identificadas e confirmadas pelas provas bioquímicas. Culturas microbianas puras mantidas em ágar TSA foram repicadas para caldo de infusão de cérebro e coração (BHI) e incubadas a 35 °C até atingirem fase exponencial de crescimento (4-6 h). Após esse período, as culturas tiveram sua densidade celular ajustada em solução salina 0,85% estéril, de modo a se obter uma turbidez comparável à da solução padrão de McFarland 0,5, o que resulta em uma suspensão microbiana contendo aproximadamente  $1,5 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> de acordo com as normas do Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2015).

### **MÉTODO DE DIFUSÃO DE DISCO (MDD)**

A técnica de difusão de disco foi realizada segundo Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2015), que padroniza os testes de sensibilidade de antimicrobianos por disco-difusão. Primeiro foram preparadas as placas com o meio de cultura Ágar Mueller Hinton (AMH) após sua solidificação foi distribuído à suspensão microbiana na superfície do ágar e deixado em repouso à temperatura ambiente por 30 min. Logo após são preparados os discos contendo 50 µL dos óleos essenciais e discos com concentrações definidas dos antibióticos. Utilizando-se pinça esterilizada, os discos foram distribuídos sobre a superfície do ágar. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica a 35 °C por 24 horas. Os diâmetros dos halos de inibição foram mensurados, incluindo o diâmetro do disco. Esses ensaios foram feitos em triplicata. Os valores dos halos de inibição foram as médias das medidas dos três resultados. Ensaios realizados em triplicata.

### **CONCENTRAÇÃO INIBITÓRIA MÍNIMA (CIM) E BACTERICIDA MÍNIMA (CBM)**

O ensaio de Concentração Inibitória Mínima (CIM) foi realizado empregando-se a técnica de diluição em caldo, proposta pela *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2015). Primeiramente foram preparadas soluções do óleo essencial utilizando-se dimetilsulfóxido (DMSO) a 2%, sendo preparadas diluições seriadas em caldo MH para o ensaio bacteriano, resultando nas concentrações de 10 a 1000 µg mL<sup>-1</sup>. A cada concentração foram adicionadas suspensão microbiana contendo  $1,5 \times 10^8$  UFC mL<sup>-1</sup> das cepas *S. aureus*,

*Bacillus*, *E. coli* e *Salmonella*. Os tubos foram incubados a 35° por 24h. Foram realizados os controles de esterilidade e crescimento para o ensaio realizado.

Após o período de incubação, foi verificada CIM dos óleos essenciais e dos EH padronizados, sendo definida como a menor concentração que visivelmente inibiu o crescimento bacteriano (ausência de turvação visível). Ensaio realizado em triplicata. Para o ensaio de Concentração Bactericida Mínima (CBM) empregou-se uma alíquota de 100 µL das diluições provenientes do caldo MH que visivelmente inibiram o crescimento microbiano. As alíquotas foram inoculadas em AMH e AMH (2% azul de metileno) com posterior incubação a 35°C por 24h. A CBM foi definida como a menor concentração que visualmente no ensaio de CIM apresentou inibição de crescimento e que nas culturas para os ensaios bactericida também não apresentaram crescimento microbiano.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CONSTITUINTES QUÍMICOS

A Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) identificou os constituintes químicos, sendo os majoritários: Timol (72,14%) e p-cimeno (12,25%), constituindo a família química dos monoterpenos.

No entanto, em estudo de Trindade et al., (2020), obteve através da caracterização química os constituintes químicos Óxido de Cariofileno (29,10%),  $\alpha$ -Pineno (18,61%) e L-limoneno (12,69%), em maiores proporções na *Psidium guajava* variedade vermelha.

Silva et al. (2019) ao realizarem a caracterização química do OE das folhas de *Psidium guajava* adquiridas da Universidade Federal de Goiás (UFGO), também detectaram a presença de terpenos, no entanto, o trans-cariofileno e  $\alpha$ -humuleno, compondo seus constituintes majoritários.

Resultados semelhantes foram detectados no estudo de Souza et al., (2017) referente a composição química de diferentes genótipos de *Psidium guajava*, observando maiores proporções de trans-cariofileno (14,2%-16%),  $\alpha$ -humuleno (7,1%- 11,4%) e beta-Bisabolol (8,8% - 10,1%).

As diferenças observadas na composição química do OE das folhas de *Psidium guajava* quando comparada a literatura, podem estar associadas a fatores ambientais, estação e época de amostragem (OLIVEIRA et al., 2011). Além disso, o mecanismo de produção do óleo essencial,

que ocorre via metabolismo secundário é influenciado por variações gênicas das plantas, resultando na biossíntese de diferentes constituintes (KHADHRI et al., 2014).

Estudos com OE das folhas de *Psidium guajava* detectaram a presença de compostos químicos com potencial antimicrobiano, antifúngico, larvicida, antioxidante e ainda caracterizaram compostos com ação inseticida, como 1,8-cineol, d-limoneno e  $\alpha$ -pineno (SILVA et al., 2020; TRINDADE et al., 2020; SILVA et al., 2019).

## ATIVIDADE ANTIBACTERICIDA

A Tabela 2 apresenta os diâmetros dos halos de inibição (mm) para ação do óleo essencial frente aos microrganismos testados.

Tabela 2: Diâmetro dos halos de inibição (mm), CIM ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e CBM ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) para ação do óleo essencial de *P. guajava*

Microorganisms	CET (50 $\mu\text{g}$ )	GEN (30 $\mu\text{g}$ )	DIH (mm)	MIC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	MBC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	MFC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
<i>E. coli</i>	-	19	13,50	125,00	348,75	-
<i>S. aureus</i>	-	26	22,50	62,50	178,75	-
<i>P. aeruginosa</i>	-	13	8,50	437,50	678,75	-
<i>Salmonella sp.</i>	-	12	9,50	275,00	428,75	-

De acordo com a Tabela 2, observa-se que o OE de *P. guajava* foi mais eficiente ao inibir a bactéria gram-positiva *S. aureus* através do método de Disco Difusão ao compararmos seu halo de inibição de 22,50 mm com as demais bactérias gram-negativas *E. coli* (13,50mm), *P. aeruginosa* (8,50 mm) e *Salmonella sp.* (9,50 mm). De acordo com os critérios estabelecidos por Moreira (2005), as bactérias são sensíveis ao OE quando apresentarem halos de inibição superiores a 9mm. Dessa forma, foi possível observar que as bactérias *S. aureus*, *E. coli* e *Salmonella sp.* foram sensíveis.

Esses resultados estão de acordo com o estudo de Weli et al. (2019), que também constataram maior inibição frente a bactérias gram-positivas. Sendo assim, *S. aureus* apresentou halo de inibição de 9-12 mm nas menores e maiores concentrações (125 e 1000 mg  $\text{mL}^{-1}$ ). No entanto, *E. coli* exibiu inibição apenas na maior concentração (1000 mg  $\text{mL}^{-1}$ ), enquanto *P. aeruginosa* foi resistente.

Em outro estudo de Amancio et al. (2015), o OE das folhas de *Psidium guajava* também apresentou maior halo de inibição frente a *S. aureus* (16 mm) quando comparado a *E. coli* (12 mm) e *P. aeruginosa* (13 mm), enfatizando a importância deste estudo com essa espécie.

O ensaio de Concentração Inibitória Mínima (CIM) revelou que o OE de *P. guajava* inibe o crescimento microbiano de *S. aureus* a partir de 62,50  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , enquanto 125  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ,

275  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e 437,50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  frente a *E. coli*, *Salmonella* sp. e *P. aeruginosa*, respectivamente. O ensaio de Concentração Bactericida Mínima (CBM) também revelou melhor ação frente a *S. aureus* (178,75  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Em estudo de Trindade et al. (2020), utilizou a técnica de microdiluição para determinar a CIM do OE de duas variantes de *P. guajava* de diferentes localidades do município de Itacoatiara-AM, com concentrações de 50 a 0,39  $\mu\text{L mL}^{-1}$ , obteve atividade biológica frente a *E. coli* com CIM de 50  $\mu\text{L mL}^{-1}$  e atividade biológica positiva frente as cepas bacterianas *Salmonella* e *S. aureus*. Munda et al. (2019) também estão de acordo com este estudo, pois observaram que o OE de *P. guajava* foi eficaz frente a cepa de *S. aureus* com inibição de 6,75  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Enquanto em estudo recente de Munda et al (2019), ao avaliar o potencial antimicrobiano do OE de *P. guajava* não constatou nenhuma atividade biológica, ressaltando os resultados deste estudo.

A atividade antimicrobiana encontrada para a espécie de *P. guajava* pode estar relacionada a seu composto químico majoritário (timol). O timol é um monoterpene fenólico, sintetizado principalmente por vegetais a partir do  $\gamma$ -terpineno e p-cimeno, encontrado nos OE's de diversas plantas aromáticas com grande ação antimicrobiana frente a bactérias gram-positivas e em menor proporção frente a bactérias gram-negativas (SANTOS et al. (2019); BAŞER & DEMIRCI, 2007), concordando com este estudo.

A capacidade antipática desse composto pode justificar a sua atividade antimicrobiana, devido a sua interação com biomembranas. Dessa forma, a parte hidrofílica da molécula interage com a parte polar da membrana, enquanto que as cadeias laterais alifáticas e o anel de benzeno estão presentes no lado hidrofóbico da membrana bacteriana. A compreensão do grupo hidroxila na construção de pontes de hidrogênio e a acidez desse composto fenólico podem explicar sua ação biológica (BRAGA & RICCI, 2011).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos nos estudos químicos, na avaliação da atividade antimicrobiana do OE de *P. guajava*, conclui-se que os OE avaliado é composto por substâncias que fornecem e incentivam sua aplicação devido aos seus potenciais para atividade biológica antimicrobiana.

## REFERÊNCIAS

AMANCIO, Aline Maritan et al. Estudo da ação antimicrobiana de extratos de plantas do gênero *Psidium*. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 13, n. 1, p. 644-652, 2015.



BAŞER, K. Hüsnü Can; DEMIRCI, Fatih. Química de óleos essenciais. **Sabores e fragrâncias: Química, Bioprocessamento e Sustentabilidade**, editado por Berger RG. Nova York: Springer, p. 43-86, 2007.

BEGUM, Sabira et al. Chemical constituents from the leaves of *Psidium guajava*. **Natural Product Research**, v. 18, n. 2, p. 135-140, 2004.

BRAGA, Pier Carlo; RICCI, Davide. Thymol-induced alterations in *Candida albicans* imaged by atomic force microscopy. In: **Atomic Force Microscopy in Biomedical Research**. Humana Press, 2011. p. 401-410.

Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI), Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests, Approved Standard Eleventh Edition, 32, 2015.

DAS, Amar Jyoti. Review on nutritional, medicinal and pharmacological properties of *Centella asiatica* (Indian pennywort). **Journal of Biologically Active Products from Nature**, v. 1, n. 4, p. 216-228, 2011.

DAKAPPA, Shruthi Shirur et al. A review on the medicinal plant *Psidium guajava* Linn.(Myrtaceae). **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**, v. 3, n. 2, 2013.

DE SOUZA, Tércio da Silva et al. Essential oil of *Psidium guajava*: Influence of genotypes and environment. **Scientia Horticulturae**, v. 216, p. 38-44, 2017.

FU, Hui-Zheng et al. Psidials A– C, três meroterpenóides incomuns das folhas de *Psidium guajava* L. **Letras orgânicas**, v. 12, n. 4, pág. 656-659, 2010.

HE, Qian; VENANT, Nihorimbere. Antioxidant power of phytochemicals from *Psidium guajava* leaf. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 5, n. 6, p. 676-683, 2004.

JIMÉNEZ-ESCRIG, Antonio et al. Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidant dietary fiber. **Journal of Agricultural and food Chemistry**, v. 49, n. 11, p. 5489-5493, 2001.

KHADHRI, Ayda et al. Chemical composition of essential oil of *Psidium guajava* L. growing in Tunisia. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 29-31, 2014.

KHAN, M. I. H.; AHMAD, Javed. A Pharmacognosy Study of *Psidium guajava* L. **International Journal of Crude Drug Research**, v. 23, n. 2, p. 95-103, 1985.

MECKES, Mariana et al. Terpenoids isolated from *Psidium guajava* hexane extract with depressant activity on central nervous system. **Phytotherapy Research**, v. 10, n. 7, p. 600-603, 1996.

MOREIRA, M. R. et al. Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. **LWT-Food Science and Technology**, v. 38, n. 5, p. 565-570, 2005.

MORTON, Julia Frances et al. **Fruits of warm climates**. JF Morton, 1987.

MUNDA, Sunita et al. Antimicrobial activity of essential oils of medicinal and aromatic plants of the North east India: A biodiversity hot spot. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 22, n. 1, p. 105-119, 2019.



MUSA, Khalid Hamid et al. Antioxidant activity of pink-flesh guava (*Psidium guajava* L.): effect of extraction techniques and solvents. **Food Analytical Methods**, v. 4, n. 1, p. 100-107, 2011.

OGUNWANDE, Isiaka A. et al. Chemical composition of the leaf volatile oil of *Psidium guajava* L. growing in Nigeria. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 18, n. 2, p. 136-138, 2003.

OLIVEIRA, Marcia Terezinha Ramos de et al. Efeito da temperatura do ar de secagem sobre o teor e a composição química do óleo essencial de *Pectis brevipedunculata*. **Química nova**, v. 34, n. 7, p. 1200-1204, 2011.

PINO, Jorge A. et al. Leaf oil of *Psidium guajava* L. from Cuba. **Journal of Essential Oil Research**, v. 13, n. 1, p. 61-62, 2001.

REYES, M. U.; PAULL, R. E. Effect of storage temperature and ethylene treatment on guava (*Psidium guajava* L.) fruit ripening. **Postharvest Biology and Technology**, v. 6, n. 3-4, p. 357-365, 1995.

RUEDA, Flor de Maria Nunez. **Guava (*Psidium guajava* L.) fruit phytochemicals, antioxidant properties and overall quality as influenced by postharvest treatments**. 2005. Tese de Doutorado. University of Florida.

SANCHES, Neviton Rogério et al. An evaluation of antibacterial activities of *Psidium guajava* (L.). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 3, p. 429-436, 2005.

SANTOS, Lorrane Soares et al. Qualidade da carne de frangos alimentados com diferentes níveis de óleo essencial. 2019.

SILVA, E. A. J. et al. Antibacterial and antiproliferative activities of the fresh leaf essential oil of *Psidium guajava* L.(Myrtaceae). **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, n. 4, p. 697-702, 2019.

SILVA, Elizabeth Aparecida Josefi da et al. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE ANTIFÚNGICA DO ÓLEO ESSENCIAL DAS FOLHAS DE *Psidium guajava* NO CONTROLE DE *Sclerotinia sclerotiorum*. 2020.

SMITH, Roger M.; SIWATIBAU, Suliana. Sesquiterpene hydrocarbons of Fijian guavas. **Phytochemistry**, v. 14, n. 9, p. 2013-2015, 1975.

TRINDADE, Janaína Kiara Miranda et al. Composição química e atividades biológicas dos óleos essenciais das folhas de variedades de *Psidium guajava*. 2020.

VERNIN, G. et al. Extraction and gc- ms- specma data bank analysis of the aroma of *Psidium guajava* L. fruit from Egypt. **Flavour and fragrance journal**, v. 6, n. 2, p. 143-148, 1991.

WELI, Afaf et al. Chemical composition and biological activities of the essential oils of *Psidium guajava* leaf. **Journal of King Saud University-Science**, v. 31, n. 4, p. 993-998, 2019.

YANG, Xiao-Long; HSIEH, Kun-Lung; LIU, Ji-Kai. Guajadial: an unusual meroterpenoid from guava leaves *Psidium guajava*. **Organic letters**, v. 9, n. 24, p. 5135-5138, 2007.

# CAPÍTULO 41

## DESENVOLVIMENTO DE MANIPULAÇÃO DE OBJETOS GEOGRÁFICOS DELIMITADORES DE ÁREA DE MUNICÍPIOS EM UM SISTEMA DE INFORMAÇÕES AMBIENTAL

[Vania Elisabete Schneider](#), Doutora em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professora Titular e Diretora do Instituto de Saneamento Ambiental, UCS  
[Adriano Gomes da Silva](#), Acadêmico do curso de Bacharelado em Ciência da Computação, UCS


### RESUMO

Sistemas de Informações, em conjunto com dados temporais organizados em Data Warehouses, são amplamente utilizados no apoio à tomada de decisão. O Sistema de Informações Ambiental - SIA foi desenvolvido com o intuito de armazenar e fornecer indicadores utilizando informações pertinentes a monitoramentos realizados por empreendimentos hidrelétricos instalados na bacia hidrográfica Taquari-Antas. O SIA possui diferentes funcionalidades com vistas à exploração das informações de modo sintetizado para o fornecimento de indicadores para os gestores envolvidos com o projeto. Utilizando conceitos de Data Warehouse como a agregação de diferentes informações e visualização de dados por meio de um webmapa, este trabalho aborda o desenvolvimento de uma funcionalidade de inserção e manipulação de objetos geográficos delimitadores de área de municípios e sua disponibilização no webmapa principal do SIA.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistema de Informação Ambiental, Apoio à Decisão, Manipulação de objetos geográficos, Sistema de Informações Geográficas, Data Warehouse.

### INTRODUÇÃO

Sistemas de Informações possuem uma amplitude de aplicações provenientes da exploração dos dados disponibilizados através deles por meio de funcionalidades (COLAÇO, 2004; SILVA, 2009). Uma destas possíveis aplicações é como um sistema de apoio à decisão (SAD), definida por ser um ambiente projetado ao apoio e contribuição no processo de tomada de decisão (COLAÇO, 2004; POWER, 2008). Como ferramenta utilizada pelos SAD para armazenamento dos dados que o caracterizam como um sistema de informação estão Data Warehouses (DW), definido com o intuito de servir para aplicações de apoio à decisão por utilizar coleções de dados integrados, orientados a assuntos, de variação temporal e sem




volatilidade e permitir a aplicação de análises com diferentes níveis de detalhamento sobre os tópicos dispostos neles, aplicando técnicas específicas de DW (ELMASRI, NAVATHE, 2018).

O projeto Sistema de Informações Ambiental (SIA), desenvolvido pelo Instituto de Saneamento Ambiental da Universidade de Caxias do Sul em conjunto com empreendimentos hidrelétricos instalados no âmbito da bacia hidrográfica Taquari-Antas, possui o intuito de fornecer acesso e controle aos dados pertinentes à qualidade de água por meio da inserção de dados provenientes de monitoramentos realizados pelos empreendimentos hidrelétricos, acesso a relatórios, gráficos e visualização de informações (CARRA, SCHNEIDER, 2015). Além da temática qualidade de água, o SIA contém as temáticas clima e fauna, cujos dados provém de coletas realizadas pelos empreendimentos, dispostos em um DW. Entre as funcionalidades empregadas para a visualização dos dados presentes no sistema está um webmapa o qual permite a manipulação de objetos geográficos, como pontos, limites e polígonos, dados presentes no DW do SIA. A utilização destas informações geográficas podem caracterizar o SIA, além de um SAD, como um Sistema de Informações Geográficas (SIG), por fornecer o armazenamento e a manipulação de dados georreferenciados (CAMARA, QUEIROZ, 2001). Dos dados disponíveis neste módulo do sistema é gerada a exibição de limites de sub bacias, por exemplo, mediante seleção em um menu interativo. Esta fornece um meio de agregar informações pertinentes a outros pontos e coletas realizadas contidos nestes delimitadores geográficos e sua disponibilização em páginas específicas, fornecendo indicadores para o apoio à tomada de decisão.

Com vistas ao acesso à informação e o apoio à tomada de decisão na gestão ambiental, este trabalho implementou a manipulação de objetos geográficos delimitadores de área de municípios presentes na área da bacia hidrográfica Taquari-Antas no webmapa do SIA, bem como uma página modelo para cada município a ser selecionado contendo informações relacionadas aos pontos contidos dentro do delimitador.

## **METODOLOGIA UTILIZADA**

O SIA utiliza a subdivisão de sistema em três camadas: banco de dados, servidor e cliente (SOMMERVILLE, 2011). Para o desenvolvimento desta ferramenta foram utilizadas algumas das tecnologias empregadas em cada camada. Na camada do banco de dados o Sistema Gerenciador de Banco de Dados PostgreSQL (POSTGRESQL, 2018) e sua extensão PostGIS (POSTGIS, 2018), voltada para a manipulação de objetos geográficos, foram empregados para a execução das consultas aos dados e tratamento dos objetos geográficos armazenados,



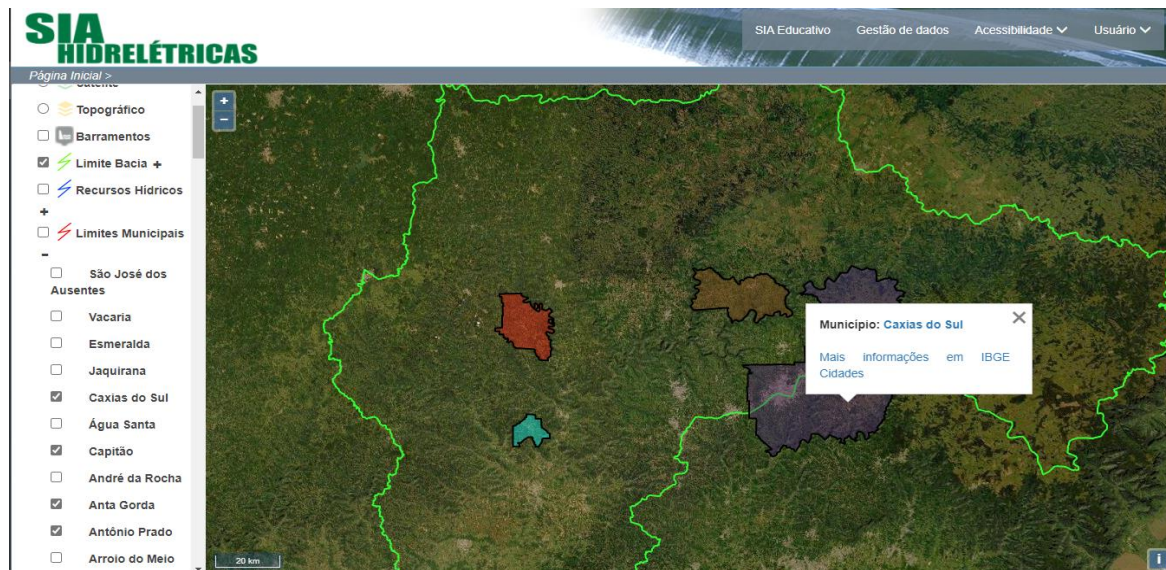
respectivamente. No servidor foram utilizadas a linguagem de programação PHP 7 (PHP, 2018) e a de templates Smarty (SMARTY, 2018), a qual permite manipular páginas HTML (W3C, 2015) com montagem dinâmica no servidor. No lado cliente, houve a utilização das linguagens de estilos CSS (W3C, 2017), que permite a estilização das páginas exibidas ao usuário, a de programação Javascript, fornecendo interação dinâmica entre usuário e página, e a biblioteca de manipulação de mapas para Javascript, OpenLayers (OPENLAYERS, 2018), sendo aplicada no webmapa presente no SIA.

O desenvolvimento da funcionalidade partiu de um ciclo de iteração do processo unificado (LARMAN, 2007), onde primeiramente foi feita a concepção da funcionalidade, com levantamento dos requisitos da mesma, para então ocorrer a validação destes e implementação em ambiente de desenvolvimento local. Na implementação ocorreu a alteração de tabelas específicas no banco de dados, dispostas em um módulo genérico do DW do SIA, para que comportassem as informações do polígono a ser inserido. Então, efetuou-se a geração de código, abordada em duas partes: geração de páginas pertinentes aos municípios, com informações de consultas, relatórios e pontos localizados dentro do delimitador geográfico; e então a exibição dos delimitadores no webmapa, junto de ajustes de interface para que os pontos pudessem ser utilizados por meio de um menu lateral existente no sistema. Após o teste de ambas as partes implementadas, partiu-se para a implantação da funcionalidade em ambiente de produção. Por fim ocorreu a inserção dos dados de delimitação geográfica e informações pertinentes aos municípios no banco de dados de acesso público por meio do sistema.

## **RESULTADOS OBTIDOS**

No webmapa principal do sistema os delimitadores geográficos específicos de cada município podem ser selecionados através de um menu lateral, como disposto na figura 1, onde cada opção selecionada exibe um delimitador diferente, com sua cor sendo informada no momento de inserção. Além disso, ao serem clicados, exibem um modal com o nome e um link com informações básicas do município ao qual pertence o delimitador, direcionando ao sistema IBGE Cidades (IBGE, 2017).





**Figura 1 - Mapa da Página Inicial do SIA.**

Fonte: Elaborada pelo autor.

A página modelo, específica a cada município, contém informações relativas a estes, como disposto na figura 2. Em dados primários é exibido o mesmo link para o IBGE Cidades também presente no modal no webmapa. Em relatórios há um link onde o usuário pode consultar o relatório faunístico com base no índice de Shannon (SHANNON, WEAVER, 1964) em uma página à parte, dentro do SIA, com informações relacionadas à fauna dos pontos compreendidos no âmbito do município. Por fim, os pontos de monitoramento associados ao delimitador geográfico são agregados e exibidos em uma lista. Ao clicar no nome do ponto, é possível realizar a consulta individual de gráficos, relatórios e informações específicas.

## Caxias do Sul

### Dados primários

Mais informações em: [IBGE Cidades](#)

#### Relatórios

- [Relatório faunístico - Índice de Shannon \[+\]](#)
- [IQA Multipontos \[+\]](#)

### Recursos hídricos associados

[Lajeado Grande](#)

[Rio das Antas](#)

### Pontos de monitoramento associados

#### Fauna

[Avi CAÇA 01](#)

Última campanha: 08/12/2008

[Avi CRI 07](#)

Última campanha: 07/01/2018

[Avi CRI 08](#)

Última campanha: 22/01/2019

#### Qualidade da Água

[Antas 10 Fundo](#)

Última campanha: 01/06/2009 - **Classe 1**

io das Antas a jusante da foz do arroio Leão - UHE Castro Alves

[Antas 10 Meio](#)

Última campanha: 01/06/2009 - **Classe 2**

io das Antas a jusante da foz do arroio Leão - UHE Castro Alves

[Antas 11 Fundo](#)

Última campanha: 01/06/2009 - **Classe 3**

**Figura 2 - Página de Inserção do Delimitador Geográfico no Sistema**

Fonte: Elaborada pelo autor

A página de inserção dos objetos delimitadores geográficos, exibida na figura 3, possui campos de identificação de informações voltadas ao armazenamento dos municípios no DW do SIA. A inserção dos dados geográficos pode ser realizada através do campo específico para tal ou arrastando um arquivo com os mesmos para o webmapa presente na página, a fim de validar o mesmo. Os tipos de arquivo de identificação dos delimitadores aceitos pelo SIA são KML e GEOJson.



Município

Id estado

Município

Sigla estado

Codigo ibge

Polígono GeoJSON

Cor poligono

Arraste o arquivo KML ou geoJson para o mapa abaixo:

50 km

**Figura 3 - Página de Inserção do Delimitador Geográfico no Sistema**

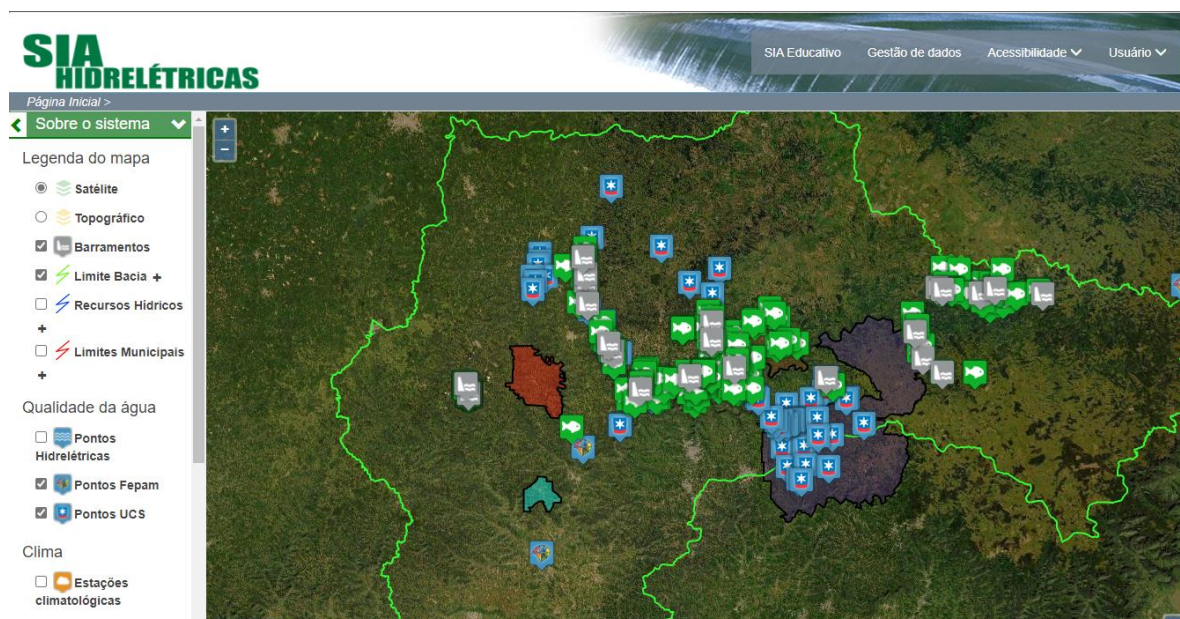
Fonte: Elaborada pelo autor.

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A implementação desta funcionalidade permite que informações como as dispostas na figura 2 sejam agregadas por meio de uma consulta a qual engloba os pontos de monitoramento e informações coletadas neles, pertinentes a um município. Esta consulta agregada forneceu um meio de análise espacial pela visualização das informações, no webmapa, através de pontos contidos em um delimitador geográfico. Outra forma de análise pode ser a partir das informações pertinentes ao município dispostas em uma página modelo dinamicamente montada para cada delimitador geométrico e que exhibe as informações do webmapa de modo ordenado. Esta disposição das informações permite a exploração como uma funcionalidade de



análise espacial, além do viés de apoio à tomada de decisão, através da exibição destes delimitadores geográficos, como exibidos na figura 4.



**Figura 4 - Mapa principal do SIA com diversos objetos geográficos selecionados**

Fonte: Elaborada pelo autor.

## CONCLUSÕES

Através da configuração de sistemas de apoio à tomada de decisão e das funcionalidades pertinentes a estes, a disponibilização de informações para consulta aos usuários interessados se configura como essencial para a utilização de acordo com seus objetivos de implementação. Como um meio de processamento e tratamento destas informações, funcionalidades são empregadas, com vistas ao fornecimento de indicadores para o auxílio na tomada de decisão com base em dados.

Com a utilização de um webmapa como funcionalidade para consulta a informações, os meios de análise espacial a serem explorados são amplos. Um destes meios de análise funciona através da agregação de informações como indicador para a descoberta de relações entre as informações disponíveis no sistema, seja por meio da consulta visual, como pela elaboração de novas funcionalidades que contemplem campos de informação específicos, como a exibição de pontos de qualidade de água, fauna e clima com seus respectivos relatórios, gráficos e páginas informativas. Isto é facilitado pela característica multidimensional do DW, a qual permite níveis de análise baseados na granularidade necessária da informação (ELMASRI, NAVATHE, 2018).

A implementação desta funcionalidade de manipulação de objetos geográficos delimitadores permitiu a exibição das informações relacionadas a municípios pertinentes à bacia hidrográfica Taquari-Antas e sua agregação por dois meios: através de um webmapa e em uma página individual. Através disso foi possível disponibilizar o acesso a essas informações e fornecer mais indicadores para análise, com vistas a servir como mais uma ferramenta dentro do SIA para o apoio à tomada de decisão na gestão ambiental.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMARA, G.; QUEIROZ, G. R. de. Arquitetura de Sistemas de Informação Geográfica . São José dos Campos: INPE, 2001.

CARRA, Sofia Helena Zanella; SCHNEIDER, Vania Elisabete. SISTEMA DE INFORMAÇÃO AMBIENTAL (SIA) COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS EM EMPREENDIMENTOS HIDRELÉTRICOS. In: ENCONTRO DE JOVENS PESQUISADORES, 2015, Caxias do Sul. Anais do XXIII Encontro de Jovens Pesquisadores. Caxias do Sul: Educs, 2015. p. 1 - 1. Disponível em: <[http://jovenspesquisadores.com.br/2015/restrito/easypdf/includes/resumos/2014/Sofia\\_Helena\\_Zanella\\_Carra\\_04\\_54\\_56.pdf](http://jovenspesquisadores.com.br/2015/restrito/easypdf/includes/resumos/2014/Sofia_Helena_Zanella_Carra_04_54_56.pdf)>. Acesso em: 17 ago. 2018.

COLAÇO, Methanias. Projetando Sistemas de Apoio à Decisão Baseados Em Data Warehouse. Axcel Books, 2004.

ELMASRI, Ramez; NAVATHE, Shamkant B.. Sistemas de banco de dados. 7. ed. São Paulo: Pearson Addison Wesley, 2018. 1127 p.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Cidades. 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 29 out. 2018.

LARMAN, Craig. Utilizando UML e padrões: uma introdução à análise e ao projeto orientados a objetos e ao desenvolvimento iterativo. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2007. 695p. ISBN 8560031528.


OPENLAYERS. Openlayers – Welcome. Disponível em: <<http://openlayers.org/>>. Acesso em: 26 out. 2018.

SHANNON, Claude E.; WEAVER, Warren. The Mathematical Theory of Communication. 10. ed. Urbana: The University Of Illinois Press, 1964. 125 p.

SILVA, P. R. . “Tecnologia da Informação e sua utilização no processo decisório”, in Maringá Management, 6(2), 2009, pp. 36-44.

SMARTY. PHP Template Engine | Smarty. Disponível em: <<https://www.smarty.net/>>. Acesso em: 27 out. 2018.

SOMMERVILLE, Ian. Engenharia de Software. 9. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2011.



POWER, Daniel J.. Understanding Data-Driven Decision Support Systems. Information Systems Management, [s.l.], v. 25, n. 2, p.149-154, 28 mar. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10580530801941124>.

PHP. PHP: Hypertext Preprocessor. Disponível em: <<https://php.net/>>. Acesso em: 27 out. 2018.

POSTGIS. About PostGIS. Disponível em: <<http://postgis.net/>>. Acesso em: 27 out. 2018.

POSTGRESQL. PostgreSQL: The World's Most Advanced open source database. Disponível em: <<https://www.postgresql.org/>>. Acesso em: 24 out. 2018

W3C. CSS. 2017. Disponível em: <<https://www.w3.org/TR/css/>>. Acesso em: 19 out. 2018.

W3C. HTML5: A vocabulary and associated APIs for HTML and XHTML. 2015. Disponível em: <<https://www.w3.org/TR/html5/>>. Acesso em: 18 out. 2018.



[www.editorapublicar.com.br](http://www.editorapublicar.com.br)  
[contato@editorapublicar.com.br](mailto:contato@editorapublicar.com.br)  
[@epublicar](https://www.facebook.com/epublicar)  
[facebook.com.br/epublicar](https://www.facebook.com/epublicar)

PESQUISAS MULTIDISCIPLINARES EM

# Ciências Exatas

RAFAEL LEAL DA SILVA  
ROGER GOULART MELLO  
ORGANIZADORES



**2021**





[www.editorapublicar.com.br](http://www.editorapublicar.com.br)  
[contato@editorapublicar.com.br](mailto:contato@editorapublicar.com.br)  
[@epublicar](https://www.facebook.com/epublicar)  
[facebook.com.br/epublicar](https://www.facebook.com/epublicar)

PESQUISAS MULTIDISCIPLINARES EM

# Ciências Exatas

RAFAEL LEAL DA SILVA  
ROGER GOULART MELLO  
ORGANIZADORES



**2021**

